ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

LIBRARY
Oct 13 '60

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

91. BAND, 4. HEFT
MIT 52 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 12. SEPTEMBER 1960)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

91. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Baaz, M., V. Gutmann und **L. Hübner.** Das Verhalten von Bor(III)-chlorid in Phosphoroxychloridlösungen (zgl. 22. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid) 694

Bittner, H. und **H. Goretzki.** Magnetische Messungen an den Teilsystemen TiC—ZrC, TiC—HfC, ZrC—HfC, TiC—VC, TiC—NbC, TiC—TaC und NbC—TaC (Vorläufige Mitteilung) 616

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 15. Mitt.:

Neue Derivate des Phenthiazinyl-(3)-äthanolamins und deren Vorstufen

Von

O. Hromatka, G. Stehlik und **F. Sauter**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Mai 1960)

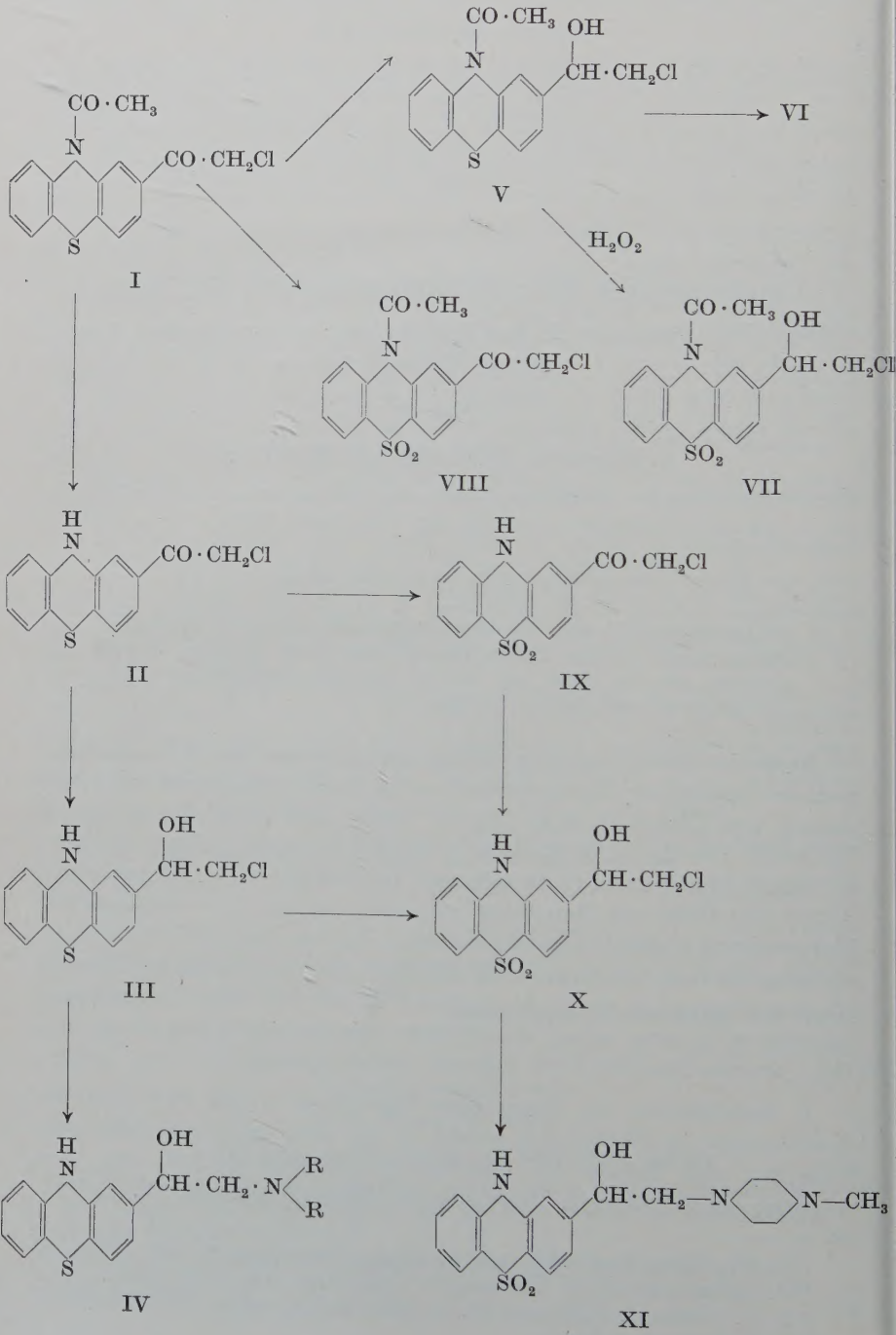
In der Reihe der Phenthiazinyl-(3)-äthanolamine wird die Synthese von neuen Basen beschrieben sowie die von Halogeniden, die für diese und ähnlich gebaute Verbindungen als Ausgangsmaterial dienen können.

In der 14. Mitteilung dieser Reihe[1] war es unsere Absicht, ausgehend von der Verbindung I des nachstehenden Reaktionsschemas nach von *Burger* und *Clements*[2] bzw. *Massie, Cooke* und *Hills*[3] beschriebenen Methoden über die Verbindungen II und III zu einer Verbindungsklasse der allgemeinen Formel IV zu gelangen, von welcher wir in der genannten Arbeit eine Reihe von Beispielen hergestellt und der pharmakologischen Untersuchung zugänglich gemacht haben. In Fortsetzung dieser Arbeitsrichtung strebten wir danach, die einzelnen Zwischenstufen der zitierten Reaktionsfolge (d. h. die Verbindungen I, II und III) selbst zu Ausgangsmaterialien für neue basisch substituierte Phenthiazinderivate zu machen. Dazu wurden hauptsächlich folgende Gesichtspunkte ins Auge gefaßt:

1. Modifikation des allgemeinen Formeltyps durch Belassung der Acetylgruppe in 10-Stellung, welche in der ursprünglichen Reaktionsfolge nur zum Schutz des Phenthiazinstickstoffes gedacht war: Gewinnung des zu weiteren Umsetzungen fähigen Halogenids V.

---

[1] *O. Hromatka, G. Stehlik* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **91**, 431 (1960).
[2] *A. Burger* und *J. B. Clements*, J. Org. Chem. **19**, 1113 (1954).
[3] *S. P. Massie, I. Cooke* und *W. A. Hills*, J. Org. Chem. **21**, 1006 (1956).


CO·CH3
N
CO·CH2Cl
S
I
CO·CH3
OH
N
CH·CH2Cl
S
V
VI
H2O2
CO·CH3
N
CO·CH2Cl
SO2
VIII
CO·CH3
OH
N
CH·CH2Cl
SO2
VII
H
N
CO·CH2Cl
S
II
H
N
CO·CH2Cl
SO2
IX
H
N
OH
CH·CH2Cl
S
III
H
N
OH
CH·CH2Cl
SO2
X
H
N
OH
CH·CH2·N
R
R
S
IV
H
N
OH
CH·CH2—N
N—CH3
SO2
XI

2. Übergang zu den formal analogen Dioxyden: Gewinnung des zu weiteren Umsetzungen fähigen Halogenids X.

3. Verknüpfung der Punkte 2 und 3, d. h. Anwesenheit der 10-Acetylgruppe in den 9-Dioxyden: Gewinnung des zu weiteren Umsetzungen fähigen Halogenids VII.

4. Nutzbarmachung der 3-Chloracetylprodukte als ebenfalls verwendbare Ausgangsmaterialien: Gewinnung der zu weiteren Umsetzungen fähigen Halogenide VIII und IX.

Als Beispiele der letzten Endes für pharmakologische Untersuchungen immer angestrebten basischen Derivate, welche sich von den nach 1 bis 4 erwähnten Ausgangsmaterialien aus gewinnen ließen, sollen in der vorliegenden Arbeit die aus V durch Umsetzung mit sek. Aminen erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel VI zur Sprache kommen. Daneben wird auch noch die Umsetzung von X mit N-Methylpiperazin zu XI besprochen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert. Die Zersetzungspunkte im zugeschmolzenen Röhrchen wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kubiczek* und *Schrecker*[4] bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Phenthiazinkomponente.

3-(α-Hydroxy-β-chloräthyl)-10-acetyl-phenthiazin (V)

20,0 g 3-Chloracetyl-10-acetyl-phenthiazin (I) und 28,0 g Aluminiumisopropylat wurden in 100 ml absol. Isopropanol zum Sieden erhitzt und durch einen aufsteigenden, mit Methanoldampf geheizten Kühler laufend das entstandene Aceton abdestilliert, während das Isopropanol kondensiert und rückgeleitet wurde. Die Reaktionsmischung wurde so lange im Sieden gehalten (4—6 Stdn.), bis 5 Tropfen Destillat mit 3,0 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens* innerhalb 30 Min. bei 15—20° keine Trübung von Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon mehr gaben. Nach dem Erkalten wurde im Scheidetrichter mit 500 ml Äther überschichtet, mit 200 ml 5proz. H_2SO_4 zersetzt und mehrmals mit insgesamt 1600 ml Äther extrahiert. Der über Na_2SO_4 getrocknete und hierauf filtrierte Ätherauszug wurde im Vak. eingedampft, wobei ein zähflüssiges Öl zurückblieb, welches in heißem Dioxan gelöst und nach dem Abkühlen mit Wasser wieder vollständig ausgefällt wurde. Ausb.: 19,6 g bräunliches, zähflüssiges Öl (V).

3-(α-Hydroxy-β-methylpiperazino-äthyl)-10-acetyl-phenthiazin

19,6 g V wurden mit 31,0 ml N-Methylpiperazin in 50 ml Dioxan und 100 ml Äthanol 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und hierauf im Vak. vollständig eingedampft. Das dickflüssige Öl wurde in Benzol gelöst, mehrmals

[4] *G. Kubiczek* und *A. Schrecker*, Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

* 0,12 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ml dest. Wasser und 21,0 ml konz. HCl gelöst, filtriert und auf 125 ml verdünnt.

mit Wasser gewaschen und so lange mit 5proz. HCl ausgeschüttelt, bis eine Probe des sauren Extraktes beim Alkalischmachen keine Trübung durch ausfallende Base mehr zeigte. Die vereinigten sauren Extrakte wurden durch Ausschütteln mit wenig Äther und anschließende Filtration von Trübungen befreit. Diese Lösung wurde danach mit einer größeren Menge Äther durchgeschüttelt und noch vor der völligen Entmischung im Scheidetrichter rasch mit 20proz. KOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein alkalisch gemacht. Die Base wurde rasch mehrmals ausgeäthert und die Ätherlösung nach Trocknung über K_2CO_3 eingedampft. Es blieben 20,3 g Rohbase als rötliches Öl zurück. Durch Umkristallisation aus Aceton: 13,8 g farblose Kristalle vom Schmp. 140—143°. Die eingedampfte Mutterlauge wurde im Kugelrohr bei 210—215° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destilliert. Das zähflüssige, gelbe Öl gab aus Aceton weitere 1,1 g farblose Kristalle vom Schmp. 141—144°. Nach 2maliger Umkristallisation aus Aceton: Schmp. 142—145°.

$C_{21}H_{25}N_3O_2S$. Ber. C 65,77, H 6,57, N 10,96.
Gef. C 65,87, 66,03, H 6,67, 6,77, N 10,93, 10,96.

Dihydrochlorid: 11,2 g Base wurden in der Wärme in absol. Äthanol gelöst, filtriert, in der Kälte mit äthanol. HCl angesäuert und das krist. Dihydrochlorid mit absol. Äther vollständig gefällt. Das äußerst hygroskopische Salz wurde nach dem Absaugen mit absol. Äther gewaschen und bei Raumtemp. über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Ausb.: 13,1 g weiße, an der Luft schwach rosa werdende Kristalle vom Schmp. 304—307° (unter vollst. Zers.), nach einem Umwandlungspunkt von 198—201°.

$C_{21}H_{25}N_3O_2S \cdot 2\,HCl \cdot {}^1/_3\,H_2O$. Ber. C 54,54, H 6,03.
Gef. C 54,39, 54,61, H 6,14, 6,33.

3-(α-Hydroxy-β-morpholino-äthyl)-10-acetyl-phenthiazin

10,0 g V und 20,0 ml Morpholin wurden in einer Mischung von 30 ml Dioxan und 30 ml Äthanol 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vak. eingedampft. Das zurückgebliebene dickflüssige Öl wurde unter leichtem Erwärmen in Benzol gelöst, mehrmals mit schwach ammoniakal. Wasser gewaschen und hierauf 3mal mit je 60 ml 5proz. HCl extrahiert. Die vereinigten sauren Extrakte wurden mit wenig Äther ausgeschüttelt, dann filtriert und mit ca. 20proz. KOH gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Die Base wurde mehrfach ausgeäthert, die vereinigten Ätherextrakte über K_2CO_3 getrocknet und im Vak. eingedampft. Es blieben 9,5 g Rohbase als Öl zurück; nach Destillation bei 190—195° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr: gelbes, glasig erstarrendes Öl.

$C_{20}H_{22}N_2O_3S$. Ber. C 64,84, H 5,99, O 12,96.
Gef. C 64,66, 64,75, H 5,93, 6,04, O 13,19, 13,25.

Hydrochlorid: Die Base wurde in wenig absol. Äthanol gelöst, in der Kälte mit einem kleinen Überschuß an absol. äthanol. HCl versetzt. Das Rohhydrochlorid (Zersp. 215—218°) kristallisierte nach Animpfen; es wurde 2mal aus 96proz. Äthanol umkristallisiert, wobei jedesmal ein Tropfen verd. absol. äthanol. HCl zugesetzt und die Fällung mittels absol. Äther vervollständigt wurde. Farblose Plättchen vom Zersp. 222—223°.

$C_{20}H_{22}N_2O_3S \cdot HCl$. Ber. C 59,03, H 5,70, O 11,80, Cl 8,71.
Gef. C 59,02, H 5,67, O 11,98, Cl 8,69,
59,06, 5,79, 12,02, 8,70.

3-(α-Hydroxy-β-diäthylamino-äthyl)-10-acetyl-phenthiazin

20,0 g V und 15,0 ml Diäthylamin wurden in 80 ml Äthanol und 10 ml Dioxan 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und hierauf im Vak. eingedampft. Die benzol. Lösung des Rückstandes wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit 0,2 n-HCl extrahiert. Aus den vereinigten sauren Extrakten wurde nach Klärung durch Ausäthern und Filtration durch Zusatz von 20proz. KOH die Base freigesetzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des über K_2CO_3 getrockneten Äthers blieb eine ölige Rohbase zurück: 17,9 g; beim Abkühlen der Lösung in heißem Aceton kristallisierten 15,8 g farblose Kristalle vom Schmp. 90—96°, der auch nach nochmaliger Umkristallisation konstant blieb.

$C_{20}H_{24}N_2O_2S$. Ber. C 67,38, H 6,79, N 7,86.
Gef. C 67,33, 67,53, H 6,74, 6,85, N 7,86, 7,88.

3-(α-Hydroxy-β-diäthylamino-äthyl)-10-acetyl-phenthiazin-jodäthylat

0,10 g 3-(α-Hydroxy-β-diäthylamino-äthyl)-10-acetyl-phenthiazin wurden in 10,0 ml absol. Äthanol gelöst, mit 0,5 ml Äthyljodid versetzt und unter Ausschluß von CO_2 und Luftfeuchtigkeit 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das quartäre Salz mit absol. Äther gefällt. Ausb.: 0,11 g schwach gelbliche Kristalle. Diese wurden 2mal aus absol. Äthanol-Essigester umkristallisiert, wobei jedesmal die Fällung mittels absol. Äther vervollständigt wurde. Farblose Kristalle vom Zersp. 200—202°.

$C_{20}H_{24}N_2O_2S \cdot C_2H_5J$. Ber. C 51,56, H 5,70, N 5,46.
Gef. C 51,35, 51,46, H 5,46, 5,54, N 5,18, 5,20.

3-(α-Hydroxy-β-chloräthyl)-phenthiazin-9-dioxyd (X)

a) 1,0 g III wurde in 20,0 ml Eisessig eingetragen und am kochenden Wasserbad im Verlauf von 30 Min. 1,5 ml 30 proz. H_2O_2 zugetropft. Schon beim ersten Zusatz löste sich das Ausgangsmaterial auf und die anfangs olivgrüne Lösung färbte sich rötlich. Anschließend wurde noch 1 Stde. weiter am Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung über dunkelrot nach hellrot verfärbte. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Wasser das Rohprodukt ausgefällt, mit etwas verd. Essigsäure sowie mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ und KOH im Vak. getrocknet. Ausb.: 0,82 g, Schmp. 234 bis 239° (unter geringer Zers.), nach einem Umwandlungspunkt bei 215 bis 217°. Nach Umkristallisation aus Äthanol hellrote Nadeln, die nach Trocknung bei 12 Torr und 78° über P_2O_5 einen Schmp. von 238 bis 240° (unter geringer Zers.), nach einem Umwandlungspunkt bei 215—217° zeigten.

$C_{14}H_{12}ClNO_3S$. Ber. C 54,28, H 3,91, O 15,50.
Gef. C 54,23, 54,50, H 4,03, 4,04, O 15,64, 15,72.

b) 3,9 g gelbes IX und 5,5 g Aluminium-isopropylat wurden in 100 ml absol. Isopropanol gelöst und während 7 Stdn. das entstehende Aceton durch Destillation entfernt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ml 10proz. H_2SO_4 zersetzt und 2mal mit je 200 ml Äther extrahiert. Der über $CaCl_2$ getrocknete Äther wurde abdestilliert und das Rohprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 3,2 g hellrote Kristalle vom Zersp. 236—239°.

3-Chloracetyl-10-acetyl-phenthiazin-9-dioxyd (VIII)

2,0 g I wurden in 50 ml Eisessig in der Siedehitze gelöst und im Laufe von 30 Min. mit 5,0 ml 30 proz. H_2O_2 versetzt. Die anfangs dunkelgrüne

Lösung wurde dabei rotbraun und gegen Ende der Reaktion hellrot. Nach 1 Stde. am siedenden Wasserbad wurde mit 50 ml Wasser versetzt und auskühlen gelassen. Nach Absaugen, Waschen mit verd. Essigsäure und Wasser und Trocknung über KOH und $CaCl_2$ im Vak.: 2,1 g hellgraue Kristalle vom Schmp. 167—170°. Nach Umkristallisation aus 80 ml Äthanol: 1,6 g schwach bräunlich gefärbte Plättchen vom Schmp. 172—175°.

$C_{16}H_{12}ClNO_4S$. Ber. C 54,93, H 3,46, O 18,30.
Gef. C 55,23, 55,26, H 3,64, 3,71, O 18,28, 18,33.

3-Chloracetyl-phenthiazin-9-dioxyd (IX)

2,1 g II wurden in 40 ml Eisessig aufgeschlämmt und am heißen Wasserbad während 3 Stdn. mit 5,0 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Dabei löste sich das Keton vollständig unter Bildung einer tiefroten Lösung, die noch 2 Stdn. am heißen Wasserbad belassen und anschließend in der Hitze mit 40 ml Wasser versetzt wurde, wodurch das gelbe Dioxyd ausfiel. Dieses wurde nach dem Absaugen mit verd. Essigsäure und mit Wasser gewaschen und hierauf über KOH getrocknet. Ausb.: 2,03 g, Zersp. 255—257° (im zugeschmolz. Röhrchen). Aus einer Mischung von Äthanol und Dioxan umkristallisiert: gelbe Nadeln vom Zersp. 258—259° (im zugeschmolz. Röhrchen).

$C_{14}H_{10}ClNO_3S$. Ber. C 54,63, H 3,28, S 10,42.
Gef. C 54,71, 54,80, H 3,39, 3,47, S 10,59, 10,72.

3-(α-Hydroxy-β-chloräthyl)-10-acetyl-phenthiazin-9-dioxyd (VII)

2,0 g V wurden in 10 ml Eisessig gelöst und in der Siedehitze langsam mit 4,0 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Nach 30 Min. wurde mit Wasser auf das 5fache Volumen verdünnt und auskühlen gelassen: 1,9 g farblose Kristalle. Nach Umkristallisation aus einer Mischung von Äthanol und Dioxan und Trocknung bei Raumtemp. über P_2O_5 zeigten die Kristalle einen Zersp. von 128 bis 129° (im zugeschmolz. Röhrchen).

$C_{16}H_{14}ClNO_4S \cdot {}^1/_3\, H_2O$. Ber. C 53,71, H 4,13, O 19,38.
Gef. C 53,77, 53,79, H 4,36, 4,47, O 19,43, 19,51.

3-(α-Hydroxy-β-methylpiperazinyl-äthyl)-phenthiazin-9-dioxyd (XI)

1,6 g X wurden mit 2,5 ml wasserfreiem N-Methylpiperazin in 50 ml absol. Toluol unter Ausschluß von CO_2 und Luftfeuchtigkeit 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Ausgangsmaterial löste sich anfangs nur sehr wenig, ging aber im Verlauf der Reaktion in ein Öl über. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt und mit verd. HCl mehrmals extrahiert. Die vereinigten sauren Extrakte wurden filtriert, mit ca. 20proz. KOH alkalisch gemacht und die ausfallende Base in Äther gelöst. Nach Trocknung über K_2CO_3 wurde der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene Base aus Aceton umkristallisiert. Ausb.: 0,44 g (Schmp. 217—224°). Nach Umkristallisation aus Aceton: kleine, farblose Kristalle vom Schmp. 221—224°.

$C_{19}H_{23}N_3O_3S$. Ber. C 61,10, H 6,21, N 11,25.
Gef. C 61,16, 61,25, H 6,22, 6,34, N 10,85, 10,86.

Dihydrochlorid: Die Base wurde in wenig absol. Äthanol gelöst, mit absol. äthanol. HCl angesäuert, mit absol. Äther versetzt und das kristallisierte Dihydrochlorid aus 90proz. Äthanol umkristallisiert, wobei die Fällung wieder mit absol. Äther vervollständigt wurde. Nach Trocknung bei 78° und 11 Torr über P_2O_5: kleine, farblose Kristalldrusen vom Zersp. 256—258°.

Die Mikroanalyse ergab das Vorliegen eines unstöchiometrischen Hydrates des Dihydrochlorids, das etwa 1 Mol H_2O enthielt.

$C_{19}H_{23}N_3O_3S \cdot 2\,HCl \cdot aq.$	Ber. (1 H_2O)	C 49,14, H 5,86, Cl 15,27.
	Gef.	C 49,31, H 5,60, Cl 15,25,
		49,51, 5,71, 15,36.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta Ges. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 16. Mitt.:[1]

Darstellung basisch substituierter Phenthiazine durch reduktive Aminierung mittels $LiAlH_4$

Von

O. Hromatka, G. Pröstler und **F. Sauter**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Mai 1960)

Eine Reihe von 10-(γ-Aminopropyl)-phenthiazinen wurde dadurch gewonnen, daß die leicht zugängliche 10-Phenthiazinyl-propionsäure bzw. deren Ester in Gegenwart von sekundären Basen mit $LiAlH_4$ behandelt wurde.

Wie schon in der 12. Veröffentlichung[2] dieser Reihe zum Ausdruck gebracht wurde, liegt es in unserem besonderen Interesse, neue Synthesewege zu den für die psychiatrische Klinik wichtigen, basisch substituierten Phenthiazinen zu erschließen.

Während damals eine Modifikation der Synthese des Perazins durch Veränderung des basischen Ausgangsmaterials, z. B. durch Verwendung von polymerem Methylenpiperazin, angestrebt wurde, soll jetzt versucht werden, die Synthese dieser und ähnlicher Verbindungen durch eine Variation der Phenthiazinkomponente zu erreichen.

Segre und *Viterbo*[3] hatten mit $LiAlH_4$ aus 2-Piperidon-6-propionsäuremethylester δ-Conicein erhalten und aus NH-Verbindungen wie 2-Piperidon, Piperidin und Pyrrolidin in Gegenwart von Äthylacetat oder Benzylbenzoat die mit der Äthyl- bzw. Benzylgruppe substituierten tertiären

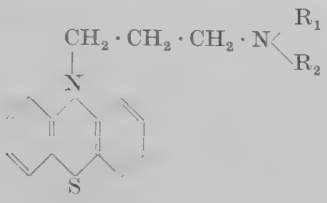
---

[1] Letzte Mitteilung dieser Reihe: *O. Hromatka, G. Stehlik* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **91**, 107 (1960).

[2] *O. Hromatka, G. Stehlik* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **91**, 107 (1960).

[3] *A. Segre* und *R. Viterbo*, Exper. [Basel] **14**, 54—55 (1958).

Basen. Die Anwendung dieser Reaktion auf die leicht zugängliche 10-(Phenthiazinyl)-propionsäure bzw. ihre Ester führte tatsächlich zur gewünschten Substanzklasse der allgemeinen Formel I



I

Als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht dabei 10-(γ-Hydroxy-propyl)-phenthiazin, das *Dahlbom*[4] aus 10-Phenthiazinyl-propionsäure mit $LiAlH_4$ erhalten hatte. Zur Isolierung des Nebenproduktes bei der reduktiven Aminierung verwendeten wir sein Phenylurethan oder den Monoester der 3-Nitrophthalsäure, die wir zu Vergleichszwecken hergestellt hatten.

Zur Auffindung günstiger Bedingungen für die Bildung von I wurde die Reaktion variiert, z. B. in wenig gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Äthylmorpholin gearbeitet, oder überhaupt ohne Lösungsmittel in einem Überschuß der wasserfreien sekundären Base mit $LiAlH_4$ reduziert.

Es schien uns von grundsätzlicher Bedeutung zu sein, ob die Verbindungen der Formel I durch Reduktion von intermediär aus Säureestern und Aminen entstandenen Säureamiden gebildet werden oder nicht. Es wurden ja von *Horclois* und Mitarb.[5] die Umsetzung von 10-Phenthiazin-carbonsäureestern mit verschiedenen Aminen zu den Säureamiden beschrieben. Bei diesen Patentbeispielen fällt aber auf, daß schon mit dem sehr leicht reagierenden primären Methylamin Erhitzungszeiten von 16 bis 17 Stdn. auf 100° gefordert werden, um definierte Ausbeuten an Säureamid zu erhalten. Beim sekundären Amin Piperidin wird sogar 16stdg. Erhitzung auf 150° gefordert. In eigenen Versuchen konnten wir feststellen, daß weder Phenthiazinylpropionsäure noch deren Äthylester beispielsweise mit Morpholin bei 130° die zugehörigen Säureamide gibt. Hingegen wurde das Ausgangsmaterial vollständig unverändert zurückerhalten.

Da die Bedingungen bei der Anwendung von $LiAlH_4$ wesentlich milder sind, muß man die Zwischenstufe eines Säureamids ausschließen und eine andere Interpretation des Reaktionsverlaufes suchen.

---

[4] *R. Dahlbom*, Acta chem. Scand. **6**, 310 (1952).

[5] *R. J. Horclois, H. Malakoff, J. Metevier* und *E. Suau*, U. S. Pat. 2 820 031 vom 14. I. 1958.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

Reduktion von β-10-Phenthiazinylpropionsäureäthylester mit $LiAlH_4$ zu 10-(γ-Hydroxypropyl)-phenthiazin

In Analogie zur Reduktion der freien Säure durch *Dahlbom*[4] wurden 20,0 g Ester portionenweise in eine Suspension von 6,0 g $LiAlH_4$ in 400 ml absol. Äther eingetragen und 3 Stdn. unter Rückflußkühlung gerührt. Nach Zugabe von feuchtem Äther und Wasser wurde die Ätherlösung über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand (16,0 g) wurde bei 170 bis 180° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destilliert.

Phenylurethan: 1,6 g 10-(γ-Hydroxypropyl)-phenthiazin, 7,0 ml Toluol und 1,5 g Phenylisocyanat wurden 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und gaben beim Erkalten Kristalle. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 114 bis 115° (*Dahlbom*[4] 112—113°).

Saurer 3-Nitrophthalsäureester: 6,3 g 10-(γ-Hydroxypropyl)-phenthiazin und 8,1 g 3-Nitrophthalsäureanhydrid wurden in 80 ml Toluol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. wurde 3mal mit heißem Wasser behandelt und aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Grüne Kristalle vom Schmp. 195—198°.

$C_{23}H_{18}N_2O_6S$. Ber. C 61,30, H 4,03, N 6,22.
Gef. C 61,41, 61,42, H 4,03, 4,18, N 6,30, 6,39.

Reduktion des Esters bzw. Anions der Phenthiazinylpropionsäure mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von Morpholin

a) Zur Suspension von 4,0 g $LiAlH_4$ in 50 ml Äther wurde unter Rühren die Lösung von 9,0 g Morpholin in 50 ml Äther zutropfen gelassen. Dann wurde im Verlauf von 2 Stdn. die Lösung von 10,0 g β-10-Phenthiazinylpropionsäure-äthylester in 100 ml Äther zugegeben und weitere 4 Stdn. unter Rückflußkochen gerührt. Nach Zugabe von feuchtem Äther und verd. HCl wurde die saure Lösung vom Äther getrennt, anschließend mit Weinsäure versetzt, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die mit K_2CO_3 getrocknete Ätherlösung wurde im Vak. eingedampft; der Rückstand lieferte durch Destillation bei 150—155° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 1,4 g 10-(γ-N-Morpholyl-propyl)-phenthiazin.

$C_{19}H_{22}N_2OS$. Ber. C 69,89, H 6,76, N 8,58. Gef. C 69,72, H 6,72, N 8,38.

b) Zu 20,0 g absol. Morpholin wurden portionenweise 2,0 g $LiAlH_4$ zugesetzt und unter Rühren erwärmt. Bei 80° setzte eine stürmische Reaktion ein, die das Morpholin zum Rückflußkochen brachte. Nach Zugabe weiterer 10,0 g Morpholin wurde die Suspension auf 110° gehalten und portionenweise mit 5,0 g Phenthiazinyl-propionsäureester versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dickflüssig und gelbgrün. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) und gab 0,90 g 10-(γ-N-Morpholyl-propyl)-phenthiazin.

Gef. C 69,78, 69,98, H 6,71, 6,88, N 8,41, 8,46.

c) 13,0 g gut getrocknetes, feinst gepulvertes phenthiazinylpropionsaures Morpholin wurden mit 3,0 g $LiAlH_4$ innig vermengt und mit 50 ml einer Mischung von Dioxan und Äthyläther 1:1 unter Rühren versetzt. Nach

5 Stdn. Rühren unter Rückflußkühlung wurde entsprechend a) aufgearbeitet und 1,90 g 10-(γ-N-Morpholyl-propyl)-phenthiazin erhalten.

Gef. C 69,88, H 6,84, N 8,54.

Reduktion von Phenthiazinyl-propionsäureester mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von Pyrrolidin

Aus 4,0 g $LiAlH_4$, 7,5 g Pyrrolidin und 10,0 g Ester in Äther entstand in üblicher Weise die Rohbase, die bei der Destillation bei 145—150° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 1,2 g 10-(γ-N-Pyrrolidino-propyl)-phenthiazin lieferte.

$C_{19}H_{22}N_2S$. Ber. C 73,50, H 7,14, N 9,02.
Gef. C 73,44, 73,50, H 7,31, 7,42, N 9,02, 9,06.

Reduktion von Phenthiazinyl-propionsäureester mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von Piperidin

Aus 3,0 g $LiAlH_4$, 9,0 g Piperidin und 10,0 g Ester in Äther entstand in üblicher Weise eine Rohbase, die bei der Destillation bei 150—160° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 2,7 g 10-(γ-N-Piperidino-propyl)-phenthiazin lieferte.

$C_{20}H_{24}N_2S$. Ber. C 74,02, H 7,46, N 8,64.
Gef. C 74,07, 74,09, H 7,43, 7,47, N 8,50, 8,60.

Reduktion des Esters bzw. Anions der Phenthiazinyl-propionsäure mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von N-Methylpiperazin

a) Aus 3,5 g $LiAlH_4$, 10,0 g N-Methylpiperazin und 10,0 g Ester in Äther entstand in üblicher Weise eine Rohbase, die bei der Destillation bei 150—160° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 1,25 g 10-γ-(N-Methylpiperazinyl-N′)-propyl-phenthiazin lieferte.

$C_{20}H_{25}N_3S$. Ber. C 70,76, H 7,42, N 12,38.
Gef. C 70,71, 70,91, H 7,17, 7,26, N 12,26, 12,29.

b) 3,5 g $LiAlH_4$ wurden in 20,0 g N-Äthylmorpholin suspendiert, auf 130° erhitzt und langsam mit einer Lösung von 10,0 g N-Methylpiperazin in 10,0 g N-Äthylmorpholin versetzt. Anschließend wurden portionenweise 10,0 g Ester zugefügt. Sowohl bei Zugabe der Base wie auch des Esters trat jeweils kräftige Reaktion ein. Nach üblicher Aufarbeitung wurde eine Rohbase erhalten, die bei der Destillation bei 160—170° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 2,90 g der unter a) erhaltenen Reinbase gab.

Gef. C 70,77, H 7,42, N 12,21.

c) 5,0 g Ester wurden in 15,0 g N-Methylpiperazin gelöst und bei 130° unter Rühren 3,0 g $LiAlH_4$ portionenweise zugesetzt. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde eine Rohbase erhalten, die bei der Destillation bei 150—160° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr 1,60 g Reinbase gab, die durch Schmp. und Mischschmp. von 51—52° identifiziert wurde.

d) 3,0 g $LiAlH_4$ wurden bei 80° in 15,0 g N-Methylpiperazin suspendiert. Bei 120° wurden 5,0 g β-Phenthiazinylpropionsäure portionenweise zugesetzt und die Mischung noch 1 Stde. bei 130° gerührt. Bei normaler Aufarbeitung wurde eine Rohbase erhalten, die bei 155—165° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destilliert wurde und 1,50 g Reinbase ergab.

Gef. C 70,74, H 7,54, N 12,19.

Reduktion von Phenthiazinylpropionsäureester mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von N-Äthylpiperazin

3,5 g $LiAlH_4$, 8,0 g N-Äthylpiperazin und 9,0 g Ester wurden in Äther in normaler Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. 3,1 g Rohbase wurden bei 160—170° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destilliert und lieferten 10-[γ-(N-Äthylpiperazinyl-N′)-propyl]-phenthiazin.

$C_{21}H_{27}N_3S$. Ber. C 71,25, H 7,00, N 11,88.
Gef. C 71,11, 71,22, H 7,73, 7,77, N 11,73, 11,85.

Als nichtbasisches Nebenprodukt wurde γ-Hydroxypropyl-phenthiazin isoliert und als Phenylurethan vom Schmp. 114—115° identifiziert.

Reduktion von Phenthiazinylpropionsäureester mit $LiAlH_4$ in Gegenwart von N-Benzyl-piperazin

4,0 g $LiAlH_4$, 18,0 g Benzylpiperazin und 10,0 g Ester wurden in Äther in normaler Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. 2,8 g Rohbase wurden bei 180—200° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destilliert und lieferten reines 10-[γ-(N-Benzylpiperazinyl-N′)-propyl]-phenthiazin.

$C_{26}H_{29}N_3S$. Ber. C 75,15, H 7,04, N 10,12.
Gef. C 75,19, 75,38, H 6,89, 7,00, N 10,05, 10,18.

Als Nebenprodukt wurde γ-Hydroxypropyl-phenthiazin als Phenylurethan nachgewiesen.

Untersuchungen über die Bildung von Säureamiden

a) 5,0 g Phenthiazinylpropionsäure wurden in 20,0 g Morpholin 5 Stdn. unter Rühren und Rückflußkühlung auf 130° erhitzt. Nach Zusatz von 100 ml Äther wurde so lange mit 2 n-NaOH extrahiert, bis der Laugenauszug auf Säurezusatz keine Fällung mehr gab. Die vereinigten Laugenauszüge wurden mit konz. HCl auf pH 3 gebracht. Die gesamte in dem Versuch eingesetzte Phenthiazinylpropionsäure wurde zurückgewonnen. Schmp. 160—162°.

Die Ätherlösung wurde mit 2 n-HCl extrahiert. Der saure Extrakt gab beim Versetzen mit 20proz. NaOH keine Trübung durch schwerlösliches Säureamid.

b) 5,0 g Phenthiazinalpropionsäureäthylester wurden in 20,0 g Morpholin 5 Stdn. unter Rühren und Rückflußkühlung auf 130° erhitzt. Nach Verdünnen mit Äther wurde mit verd. HCl extrahiert. Die salzsaure Lösung gab beim Versetzen mit 20proz. NaOH keine Trübung durch gebildetes Säureamid. Die Ätherlösung wurde über K_2CO_3 getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Der gesamte in dem Versuch eingesetzte Ester wurde schmelzpunktsrein zurückgewonnen.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn *J. Zak* in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Über die Synthese und die Eigenschaften von 1,2,4,5-Tetrazinen, 2. Mitt.*

Von

Maria Lipp, F. Dallacker und **J. Thoma**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 18. Mai 1960)

Die Behandlung von Thiazol-2- und 6-Acetamino-pyridin-3-nitril mit Hydrazinhydrat führt zu den entsprechenden 3,6-disubstituierten 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen. Versuche, unter den gleichen Bedingungen die Synthese des 1,2-Dihydro-tetrazins aus p-Methoxy-benzylcyanid zu verwirklichen, lieferten ausschließlich das 3,5-disubstituierte 4-Amino-1,2,4-triazol.

Wie bereits in der 1. Mitt. angekündigt, untersuchten wir zunächst die Bildung und die Eigenschaften des 3,6-Di-[thiazolyl-(2′)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazins. Die Darstellung der Ausgangsverbindung, des Thiazol-(2)-nitriles, läßt sich auf die von *D. D. Libman* und *R. Slack* beschriebene Weise[1] in guter Ausbeute durchführen. Durch 3stdg. Erwärmen dieses Nitriles mit 100proz. Hydrazinhydrat erhielten diese ein Dihydro-tetrazin, das einem Schmp. von 209° (Zers.) besitzt und sich nicht zum Tetrazin oxydieren läßt. Dagegen isolierten wir durch kurzes Erhitzen des Nitriles mit einem Hydrazin/Hydrazinhydrochlorid-gemisch eine Verbindung vom Schmp. 247°, die, in Acetanhydrid gelöst, durch vorsichtige Zugabe von rauchender Salpetersäure ($d = 1{,}52$) in 40proz. Ausbeute das entsprechende Tetrazin ergab. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die von uns verwendete Methode, wie bereits erwähnt, die oxydierbaren 1,2-Isomere liefert.

Die Oxydation zum genannten Tetrazin läßt sich nur unter den angegebenen Bedingungen verwirklichen. Führt man sie in Eisessig unter Zugabe von konz. Salpetersäure ($d = 1{,}40$) durch, so färbt sich

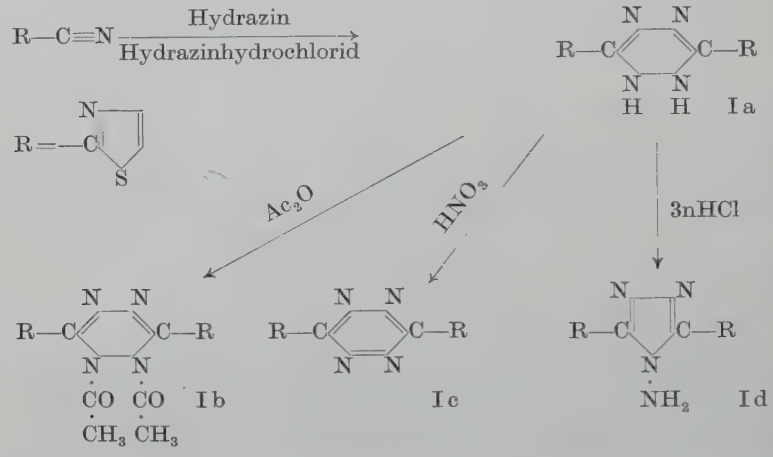
---

* 1. Mitt.: *F. Dallacker*, Mh. Chem. **91**, 294 (1960).

[1] *D. D. Libman* und *R. Slack*, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 2253.

die Reaktionslösung nur vorübergehend violettrot, d. h. das Tetrazin wird zwar gebildet, zerfällt aber sofort wieder unter Stickstoffentwicklung.

Das orange gefärbte 3,6-Di-[thiazolyl-(2′)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin kann durch Einwirkung von Acetanhydrid in eine zitronengelbe Substanz, das Diacetylderivat, und durch Erhitzen mit 3 n Salzsäure in das farblose 3,5-Di-[thiazolyl-(2′)]-4-amino-1,2,4-triazol übergeführt werden:

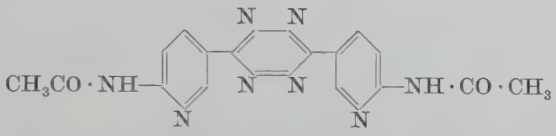


Da die 6-Aminopyridyl-(3′)-verbindungen nicht nur chemisch, sondern auch physiologisch von besonderem Interesse sind, stellten wir das 3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3′)]-1,2,4,5-tetrazin her. Als Ausgangsverbindung stand uns das 6-Aminonicotinsaure-amid (Schmp. 238°; Cilag, Schaffhausen), das sich im Dimethylformamid/Pyridin durch Acetanhydrid acetylieren läßt, zur Verfügung. Behandelt man eine Suspension von 6-Acetaminonicotinsäure-amid in Pyridin mit Phosphoroxychlorid nach der von *R. Delaby* beschriebenen Methode[2], so resultiert das entsprechende Nitril in guter Ausbeute. Erhitzen des 6-Acetaminopyridin-3-nitriles mit einer Lösung von Hydrazinhydrochlorid in 80proz. Hydrazinhydrat führt unter gleichzeitiger Hydrazinolyse der Acetaminogruppe zum schwerlöslichen 3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3′)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, das nur durch Umkristallisieren aus Eisessig als di-essigsaures Salz analysenrein erhalten werden kann.

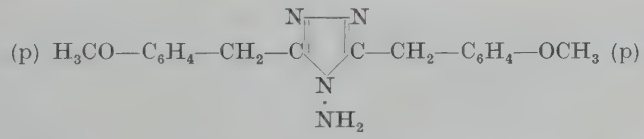
Löst man nun das 1,2-Dihydrotetrazin in Eisessig und gibt in kleinen Portionen konz. Salpetersäure ($d = 1{,}40$) zu, so bildet sich ein tiefroter Niederschlag, das di-salpetersaure Salz des Tetrazins, das durch Erhitzen

[2] *R. Delaby, G. Tsatsas* und *X. Lusinchi*, C. r. acad. sci. Paris **242**, 2644 (1956).

mit Pyridin die freie schwerlösliche Base liefert. Auch das Tetrazin kann nur als di-essigsaures Salz durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden. Erhitzt man dieses Tetrazin in einem Gemisch von Eisessig, Acetanhydrid und Kaliumacetat, so wird das Diacetylderivat in Form intensiv roter Kristalle erhalten:



Um die Grenzen der Anwendbarkeit dieser unserer Tetrazinbildungsmethode kennenzulernen, behandelten wir das p-Methoxy-benzylcyanid mit Hydrazin-Hydrazinhydrochlorid-gemisch. Selbst nach mehrstdg. Erhitzen am Rückflußkühler war es uns nicht möglich, auch nur Spuren des entsprechenden 1,2-Dihydrotetrazins zu isolieren. Statt dessen erhielten wir ein leicht zu trennendes Gemisch, bestehend aus p-Methoxyphenylessigsäure-hydrazid und 3,5-Di-[p-methoxybenzyl]-4-amino-1,2,4-triazol. Allein die Bildung des Amino-triazoles beweist uns, daß das 1,2-Dihydrotetrazin als Zwischenverbindung entstanden sein muß, daß aber das in dem Reaktionsgemisch vorhandene Hydrazinhydrochlorid ausreichte, um die Umlagerung zum Aminotriazol zu bewirken.



Auch hier kann die primäre Aminogruppe mit Hilfe der IR-Aufnahme eindeutig nachgewiesen werden.

In diesem Zusammenhang dürften die Arbeiten von *Th. Lieser* und Mitarb.[3] über lineare Hochpolymere mit Superpolyamid-eigenschaften interessant sein. *Th. Lieser* ließ Hydrazin auf aliphatische Diaminodicarbonsäure-ester und Dinitrile bei 200—220° einwirken und erhielt hochmolekulare farblose Stoffe, die in der Schmelze gutes Fadenziehvermögen aufwiesen. Man faßt diese Reaktionsprodukte als Polyalkylen-4-amino-1,2,4-triazole auf. Hieraus geht hervor, daß die Alkylnitrile und in unserem Falle auch die Aryl-alkylnitrile unter energischen Bedingungen mit Hydrazin sofort die beständigen 3,5-disubstituierten 4-Amino-1,2,4-triazole liefern.

---

[3] *K. Macura* und *Th. Lieser*, Ann. Chem. **564**, 64 (1949); *H. Hopff, A. Müller* und *F. Wenger*, Die Polyamide, Springer-Verlag, Berlin 1954, S. 54.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3,6-Di-[thiazolyl-(2')]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (Ia)

Man versetzt eine Lösung von 5 g Hydrazinhydrochlorid in 20 ccm 80proz. Hydrazinhydrat mit 5 g Thiazol-2-nitril und erhitzt das Gemisch 10 bis 15 Min. unter Rückfluß. Anschließend gießt man die rotbraune Lösung in ca. 120 ccm 20proz. Essigsäure. Der nach 24stdg. Stehen bei Raumtemp. ausgefallene Niederschlag (5 g Rohprodukt) wird abfiltriert und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man 2,1 g (37% d. Th.) orange gefärbter Kristalle vom Schmp. 247°.

$C_8H_6N_6S_2$. Ber. C 38,39, H 2,41, N 33,58.
Gef. C 38,43, H 2,51, N 33,62.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,04 m 3,21 w 6,62 s 6,91 s 7,00 s 7,08 s 7,45 m 7,64 s 8,62 m 8,99 m 9,39 m 9,75 s 10,24 s 11,25 m 11,38 m 11,58 m 13,06 m 13,50 s.

3,6-Di-[thiazolyl-(2')]-1,2-diacetyl-1,2,4,5-tetrazin (Ib)

Eine Lösung von 0,5 g 1,2-Dihydro-tetrazin (Ia) in 25 ccm Acetanhydrid wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen unter vermindertem Druck fällt das Acetylierungsprodukt in Form zitronengelber Kristalle an. Durch Umkristallisieren aus wenig Äthanol unter Zusatz von DMF werden 0,35 g (52,4% d. Th.) vom Schmp. 248° erhalten.

$C_{12}H_{10}N_6O_2S_2$. Ber. C 43,10, H 3,01, N 25,13.
Gef. C 42,82, H 3,02, N 25,43.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,21 m 5,84 s 6,26 m 6,67 s 7,02 s 7,23 s 7,40 s 7,75 s 8,80 s 8,99 m 10,12 s 10,53 s 11,49 m 13,09 m 13,40 s 13,72 m 14,08 m.

3,6-Di-[thiazolyl-(2')]-1,2,4,5-tetrazin (Ic)

100 mg 1,2-Dihydrotetrazin Ia werden in der Siedehitze in 5 ccm Acetanhydrid gelöst und vorsichtig mit 2 bis 3 Tropfen rauch. Salpetersäure ($d = 1{,}52$) versetzt. Die Lösung färbt sich violettrot und beim sofortigen Abkühlen beginnt die Kristallisation des Tetrazins in Form roter Kristalle, die aus wenig Äthanol umkristallisierbar sind. Schmp. 225° (korr. 226,5°); Ausb. 40 mg (40,3% d. Th.)

$C_8H_4N_6S_2$. Ber. C 38,70, H 1,62, N 33,85.
Gef. C 38,50, H 1,75, N 33,76.

IR-Spektrum: siehe 1. Mitt.

3,5-Di-[thiazolyl-(2')]-4-amino-1,2,4-triazol (Id)

Bis zur vollständigen Lösung erhitzt man 500 mg 1,2-Dihydrotetrazin Ia in 25 ccm 3 n HCl, filtriert von entstandenen Verunreinigungen ab und macht das Filtrat schwach ammoniakalisch. Die ausgefallenen hellbraunen Nadeln werden aus heißem Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 222°; Ausb. 80% d. Th.

$C_8H_6N_6S_2$. Ber. C 38,39, H 2,41, N 33,58.
Gef. C 38,46, H 2,31, N 33,37.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,05 w 3,10 Sch. 3,23 w 3,28 w 6,33 m 6,49 m 6,85 m 7,35 s 9,10 m 9,42 m 10,52 s 11,45 m 13,10 m 13,80 s.

6-Acetaminopyridin-3-nitril

Zu 70 g 6-Acetaminonicotinsäure-amid, suspendiert in 200 ccm wasserfr. Pyridin, tropft man unter starkem Rühren 45 ccm $POCl_3$, wobei die Temp. unterhalb 70° gehalten wird. Nach beendeter Zugabe kühlt man das Reaktionsgemisch auf 10—15° ab, versetzt es vorsichtig mit 400 ccm H_2O, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit H_2O nach und trocknet das Produkt im Exsiccator über P_2O_5. Nach Umkristallisieren aus heißem H_2O werden 53 g (84,1% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 208° erhalten.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 59,64, H 4,38, N 26,09.
Gef. C 59,97, H 4,55, N 26,34.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,11 m 3,25 w 3,32 w 4,50 s 6,0 s 6,33 s 6,79 s 7,21 s 7,60 s 7,82 s 7,93 m 9,89 m 11,82 m 12,54 m 13,40 m.

3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3')]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin

Man erhitzt ein Gemisch von 53 g Nitril, 200 ccm 80proz. Hydrazinhydrat und 50 g Hydrazinhydrochlorid 15—20 Min. unter Rückfluß, läßt erkalten, filtriert das gelbbraune Produkt ab und wäscht es gut mit Wasser. Ausb. 24 g (54% d. Th.); Schmp. 279°. Diese Verbindung wird als di-essigsaures Salz durch Umkristallisieren aus Eisessig analysenrein erhalten. Schmp. 297° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_8 \cdot 2\,CH_3COOH$. Ber. C 49,46, H 5,19, N 28,85.
Gef. C 49,16, H 5,06, N 29,03.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 2,95 m 3,21 m 3,39 m 4,0—4,3 Sch. 4,95 w 5,92 s 6,08 s 6,26 s 6,85 m 7,11—7,19 s 7,35 m 7,65 m 9,5 m 10,08 m 11,05 m 11,96 m 13,10 m 13,52 m.

3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3')]-1,2,4,5-tetrazin

Zu einer Lösung von 19 g Dihydrotetrazin in 250 ccm Eisessig gibt man in kleinen Portionen 20 ccm verd. Salpetersäure (d = 1,20). Beim Abkühlen fällt das di-salpetersaure Salz als feinkristalline Substanz an, die ohne Umkristallisation in einer Ausbeute von 64,8% d. Th. analysenrein erhalten wird. Schmp. 240° (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_8 \cdot 2\,HNO_3$. Ber. C 36,73, H 3,06. Gef. C 36,70, H 3,30.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 2,5 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,04 m 3,20 m 3,50—3,80 Sch. 4,20 Sch. 6,00 s 6,12 Sch. 6,72 w 7,20 s 7,30—7,60 s 8,00 m 11,70 m.

Erhitzen dieses di-salpetersauren Salzes mit Pyridin liefert die freie Base, Schmp. 312° (Zers.), die wiederum nur durch Umkristallisieren aus Eisessig als di-essigsaures Salz gereinigt werden kann. Rotbraune Substanz, die sich oberhalb 305°, ohne zu schmelzen, zersetzt.

$C_{12}H_{10}N_8 \cdot 2\,CH_3COOH$. Ber. C 49,75, H 4,70. Gef. C 49,47, H 4,74.

3,6-Di-[6-acetaminopyridyl-(3')]-1,2,4,5-tetrazin

3,4 g Tetrazin, 75 ccm Eisessig, 75 ccm Acetanhydrid und 2 g wasserfr. Kaliumacetat werden 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert das Diacetylderivat in Form roter Prismen in einer Ausbeute von 78,1% d. Th. aus. Schmp. 277° (aus Eisessig).

$C_{16}H_{14}N_8O_2$. Ber. C 54,85, H 4,02, N 32,0.
Gef. C 54,94, H 4,24, N 32,19.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,09 m 3,25 w 3,30 w 5,85 s 5,95 s 6,25 s 6,32 s 6,58 s 7,21 s 7,35 s 7,74 s 8,09 m 8,81 m 9,95 m 11,75 m 13,10 m.

p-Methoxyphenylessigsäure-hydrazid und *3,5-Di-[p-methoxy-benzyl]-4-amino-1,2,4-triazol*

Eine Mischung von 10 g p-Methoxybenzylcyanid[4], 50 ccm 80proz. Hydrazinhydrat und 20 g Hydrazinhydrochlorid wird 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das bei Raumtemp. ausgefallene Produkt saugt man scharf ab und extrahiert es mehrmals mit heißem Benzol. Zurück bleibt das benzolunlösliche 3,5-Di-[p-methoxy-benzyl]-4-amino-1,2,4-triazol vom Schmp. 194° in einer Ausb. von 18% d. Th.

$C_{18}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 66,64, H 6,21, N 17,27.
Gef. C 66,37, H 6,51, N 17,27.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,04 m 3,14 m 3,29 w 3,40 w 3,50 w 6,09 w 6,19 m 6,29 w 6,58 s 6,82 m 6,96 w 7,20 w 7,68 m 7,98 s 8,43 m 9,72 s 12,56 s.

Aus der Benzollösung kristallisiert das p-Methoxyphenylessigsäure-hydrazid, Schmp. 130°, in einer Ausb. von 5,7% d. Th.

$C_9H_{12}N_2O_2$. Ber. C 59,93, H 6,71, N 15,54.
Gef. C 60,02, H 6,92, N 15,76.

IR-Spektrum (Schichtdicke: 3 mg/1 g KBr; Registrierdauer: 1,5 Min./μ; Spaltprogramm: 3): 3,00 s 3,12 m 3,34 w 3,38 w 3,54 w 6,09 s 6,19 s 6,30 m 6,60 s 6,79 m 6,92 m 7,42 w 7,65 m 7,98 s 8,42 m 8,49 m 9,66 s 9,85 m 12,11 m 12,19 m 12,55 m 13,65 m.

IR-Spektren

Die Aufnahmen wurden mit dem Leitz-Gerät (NaCl-Prisma) angefertigt. Von den meisten der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen fertigten wir IR-Aufnahmen an. Die mittelstarke Bande der NH-Valenzschwingung der sekundären Aminogruppe des 3,6-Di-[thiazolyl-(2')]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazins bei 3,04 μ verschwindet vollkommen bei der Oxydation des Dihydrotetrazins zum Tetrazin mit Salpetersäure. Auch durch Acetylierung entfällt diese Bande bei 3,08 μ, dafür treten im Spektrum des Diacetylierungsproduktes Banden bei 5,84 μ (CO-Schwingung) und bei 7,23 (Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe) in Erscheinung. Das Umlagerungsprodukt, das 3,5-Di-[thiazolyl-(2')]-4-amino-1,2,4-triazol, weist bei 3,05 μ und 3,10 μ die NH-Valenzschwingung der primären Aminogruppe auf. Aus dem Spektrum des 6-Acetaminopyridin-3-nitriles lassen sich die Absorptionsbanden der Nitril-(4,50 μ) und der Acetamino-gruppen (6,00 μ und 7,21 μ) eindeutig er-

[4] *P. Kurtz* in Methoden der organ. Chemie (*Houben-Weyl*) **8**, 294, Thieme, Stuttgart 1952.

kennen. Absorptionen im Bereich von 11,82 μ und 12,45 μ werden durch CH-Waggingschwingung verursacht. Die Spektren des di-essigsauren 3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3′)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazins und des di-salpetersauren 3,6-Di-[6-aminopyridyl-(3′)]-1,2,4,5-tetrazins werden durch den Salzcharakter dieser Verbindungen bestimmt. Breite Absorptionen im Bereich von 2,95—4,30 μ sind erkennbar. Während die Essigsäure außerdem bei 5,92 μ, 6,08 μ, 6,26 μ und 7,11—7,19 μ in Erscheinung tritt, verursacht die Salpetersäure starke Banden[5] im Bereich von 6,00 μ und 7,30—7,40 μ. Das Spektrum des 3,6-Di-[6-acetaminopyridyl-(3′)]-1,2,4,5-tetrazins zeigt keine Besonderheiten (NH-Valenzschwingung der sekundären Amine bei 3,09 μ, $COCH_3$-Schwingung bei 5,85 μ, 5,95 μ und 7,21 μ). Schließlich können auch die Konstitutionen des p-Methoxyphenylacethydrazides (NH_2-Valenzschwingung 3,00 μ; Säureamidschwingung 6,09 μ und 6,19 μ; OCH_3-Bande bei 7,98 μ, 8,42 μ und 9,66 μ) und die des 3,5-Di-[p-methoxy-benzyl]-4-amino-1,2,4-triazoles (NH-Valenzschwingung der primären Amine 3,04 μ und 3,14 μ; CH-Valenz- und Deformations-schwingung der Methylengruppe bei 3,50 μ und 6,82 μ; CO-Schwingung der Methoxygruppe 7,98 μ, 8,43 μ und 9,73 μ) durch die aufgenommenen IR-Spektren bestätigt werden.

[5] *R. D. Guthrie* und *H. Spedding*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 953.

IR-Untersuchung von Konformationsisomeren des Hexahydrophenthiazins durch Messung der dichroitischen Verhältnisse an Kristallfilmen

Von

F. Grass und **K. Wiltschke**

Aus dem Analytischen und dem Anorganisch-Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

Durch Untersuchung der „dichroitischen Verhältnisse" an zwei Modifikationen des Hexahydrophenthiazins konnte die Konformation der Verbindung I (Schmp. 100—101°) als ee-Form erkannt werden. Der Verbindung II (Schmp. 107—110°) kommt die ae- oder die ea-Form zu.

Aus den vorangegangenen Arbeiten[1-3] war die Existenz zweier Isomere des Hexahydrophenthiazins bekannt. Im folgenden wird die Verbindung vom Schmp. 100—101° kurz als I, die Verbindung vom Schmp. 107—110° als II bezeichnet. Durch Lösungsaufnahmen von I und II (Abb. 1 und 2) konnte Polymorphie als Ursache für die Verschiedenheit der Festkörperspektren ausgeschlossen werden. Nach den Überlegungen in[1] bleibt also nur ein Unterschied in der Konformation beider Isomere übrig. Im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit[4] wurden auch die Spektren teilorientierter Kristallfilme[5,6] von I und II analog einem

[1] *O. Hromatka, J. Augl* und *W. Grünsteidl*, Mh. Chem. **90**, 914 (1959).

[2] *O. Hromatka, J. Augl, M. Vaculny* und *H. Petrousek*, Mh. Chem. **89**, 517 (1958).

[3] *O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek* und *F. Grass*, Mh. Chem. **88**, 307 (1957); *O. Hromatka, H. Petrousek* und *K. Wiltschke*, Mh. Chem. **90**, 584 (1959).

[4] *K. Wiltschke*, Diss., phil. Fakultät der Univ. Wien (1959).

[5] *D. A. Crooks*, Nature [London] **160**, 17 (1947); *J. Mann* und *H. W. Thompson*, Nature [London] **160**, 17 (1947).

[6] *F. Halverson* und *R. J. Francel*, J. Chem. Phys. **17**, 694 (1949).

von *Mecke* und *Greinacher*[7] angegebenen Verfahren mit polarisiertem IR-Licht untersucht. Hierbei ergaben sich starke dichroitische Effekte (Abb. 3 und 4). Betrachtet man den Dichroismus von I (Abb. 3), so

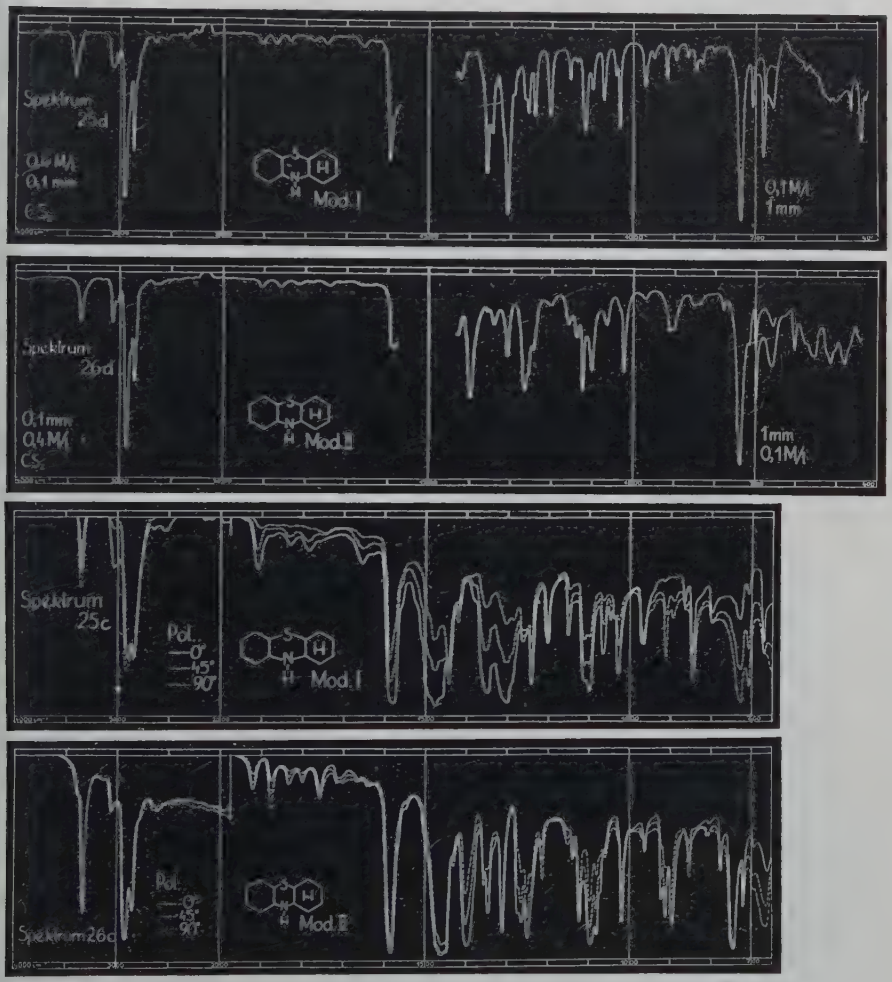


Abb. 1—4

erkennt man einige gleichdichroitische Bandengruppen sowohl im 5—6 μ-Bereich als auch im 10—14 μ-Gebiet. Dabei ist auffällig, daß Banden mit dem Dichroismus der stärksten γ-Schwingung unter 1000 cm^{-1} wesentlich häufiger auftreten und nur gelegentlich im Bereich über

[7] *R. Mecke* und *E. Greinacher*, Z. Elektrochem. **61**, 530 (1957).

1000 cm^{-1} aufscheinen. Ordnet man die γ-Schwingungen nach *Whiffen*[8] zu, so lassen sich deren Kombinations- und Obertöne (im folgenden kurz Obertöne) aus den Kombinationen der Grundschwingungen einwandfrei identifizieren, wobei diese Obertöne den entgegegengesetzten Dichroismus der Grundschwingungen zeigen. Wir haben daher nach einer Punktgruppe zu suchen, die gleichrassige γ-Schwingungen besitzt und deren Obertöne einer anderen Rasse angehören. Faßt man in erster Näherung das Hexahydro-phenthiazin als o-disubstituiertes Benzol auf mit einheitlichen Substituenten, die in der Ringebene liegen, so entspricht dem Molekül eine C_{2v}-Symmetrie. Die zweizählige Achse C_2 ist dabei ein Benzoldurchmesser, der die Strecke zwischen den beiden Substituenten halbiert (in der Abb. 5 die z-Achse), die Ebene σ_v (xz) ist die Benzolebene. Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, daß nur zwei verschiedendichroitische Bandengruppen auftreten. An diesem Ergebnis änderte auch eine Verdrehung der Probe um 30° um eine zur Richtung des Strahlenbündels senkrecht stehende Achse nichts. Aus dieser Tatsache und aus der bereits oben diskutierten Verteilung der beiden Bandengruppen im Spektrum geht hervor, daß bei der Aufnahme nur die Symmetrieverhältnisse bezüglich der σ_v (xz)-Ebene unterschieden werden. Daraus ergibt sich, daß hier eine C_s-Pseudesymmetrie vorliegt.

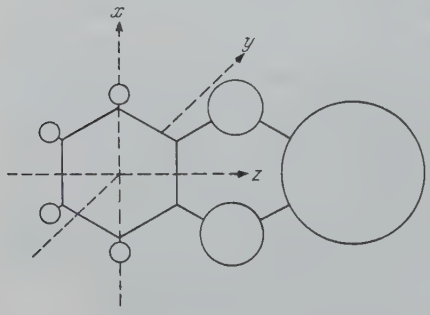


Abb. 5

Die γ-Schwingungen und ihre Obertöne müssen zueinander senkrechte Übergangsmomente besitzen, wie aus ihren irreduziblen Repräsentationen hervorgeht[9]. Definitionsgemäß ist die Schwingungsrichtung der γ-Schwingungen senkrecht zum Benzolring, die Übergangsmomente ihrer Obertöne liegen daher in der Ringebene. Durch die Übereinstimmung des gefundenen mit dem so zu erwartendem Dichroismus gewinnen wir ein molekülfestes Bezugssystem. γ-Schwingungen und ν-NH-Bande haben den gleichen Dichroismus. Man kann daher auch die NH-Schwingung als Bezugsbande verwenden.

Die möglichen Konformationen des Hexahydrophenthiazins wurden bereits in[1] diskutiert. Wie dort ausgeführt wurde, sind bei der Annahme der Sesselform für den Cyclohexanring prinzipiell drei Formen des Moleküls möglich, und zwar: äquatorial-äquatorial (ee), axial-äquatorial (ae)

[8] *D. H. Whiffen*, Spektrochim. Acta **7**, 253 (1955).

[9] *G. Herzberg*, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Co., New York (1949).

und äquatorial-axial (ea). Hierbei wird der Substituent mit der größeren Masse, in diesem Falle der Schwefel, zuerst genannt. Die Form axial-axial (aa) kann aus räumlichen Gründen ausgeschlossen werden. Aus der Bandenlage[10] sowie aus der absoluten integralen Intensität[4] der ν-NH-Schwingung kann man auf das Vorliegen eines angenähert sp^3-hybridisierten Stoffes schließen. Daher muß jede der drei oben angeführten Formen zumindest als Festkörper zwei weitere Isomeriemöglichkeiten bieten, da der Stickstoff überwiegend sp^3-Hybridcharakter besitzt, das heißt also tetraedrisch vorliegt, und die Lage des Wasserstoffes fixiert ist. Letzteres muß man annehmen, wenn im Festkörper Wasserstoffbrücken auftreten. Dies ist offenbar in beiden Modifikationen der Fall, da bei der Modifikation I die ν—NH-Bande bei der Aufnahme des Feststoffes gegenüber der in Lösung um etwa 60 cm^{-1} zu längeren Wellen verschoben ist, bei der Modifikation II um etwa 30 cm^{-1}. Die Abbildungen der entsprechenden *Stuart*-Modelle wurden ebenfalls in[1] gebracht. Bei den in Abb. 2 dieser Arbeit links stehenden Formen *a* liegt die Bindung vom Stickstoff zum Wasserstoff angenähert in der Ebene des Benzolkerns, bei den rechts stehenden Formen *b* angenähert senkrecht dazu. Es ist möglich, ein Schema aufzustellen, worin die Lagen der Übergangsmomente charakteristischer Schwingungen zueinander bei den verschiedenen Modifikationen an Hand der Modelle festgelegt werden. Das Schema gilt in dieser Form nur für die Modifikation I, bei der es sich um eine C_s-Pseudosymmetrie handelt, d. h. das der Dichroismus der Pseudosymmetrie C_{2v} nur in bezug auf die Ebene σ_v (*xz*) feststellbar ist, und die Benzolebene diese Symmetrieebene darstellt. Es gehen daher die Rassen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 der ursprünglich angenommenen C_{2v}-Pseudosymmetrie in die Rassen A′ bzw. A″ der Pseudosymmetrie C_s über.

Für die Modifikation I verhält sich der Dichroismus tatsächlich der Konformation (ee) *b* entsprechend.

Bei der Modifikation II sind die Verhältnisse komplizierter. Der hier auftretende Dichroismus läßt nur die Symmetrieverhältnisse bezüglich der Ebene σ_v (*yz*) erkennen, und es ist daher nicht möglich, aus Modellbetrachtungen eindeutig zu bestimmen, welcher Dichroismus den ν—CH_2-Schwingungen zugeteilt werden muß und damit die Konformation des Cyclohexanringes festzulegen. Da bei den Aufnahmen der Modifikation II auf Grund des Paralleldichroismus der ν—NH-Bande für diese Schwingung nur die Rasse A_1 oder B_2 möglich ist, die Rasse A_1 aber wegen der Asymmetrie dieser Schwingung in bezug auf die zweizählige Achse C_2 nicht in Frage kommt, ist mit der Rasse B_2 gleichzeitig anzunehmen, daß der Stickstoff auch bei dieser Modifikation annähernd tetraedrisch ist. Dies geht auch aus der Frequenz bzw. aus der integralen

---

[10] *W. J. Orville-Thomas*, Chem. Reviews **57**, 1179 (1957).

Intensität hervor. Das Übergangsmoment der ν—NH-Schwingung ist daher ungefähr senkrecht zur Benzolebene orientiert. Mit dieser Annahme fallen also die drei Möglichkeiten mit in der Ebene liegendem Übergangs-

Schema relativer Lagen der Übergangsmomente zueinander für die Modifikation I unter Annahme eines tetraedrischen Stickstoffes*

Konformation (ee)

a		*b*	
Molekül nahezu eben			
ν-NH	∥ ν-$CH_{ar.}$	ν-NH	⊥ ν-$CH_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	⊥ (ν-CH_2)asymm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	⊥ (ν-CH_2)asymm.
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)symm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)symm.

Konformation (ea)

a		*b*	
Molekül gestreckt, aber verdrillt			
ν-NH	∥ ν-$CH_{ar.}$	ν-NH	⊥ ν-$CH_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)asymm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)asymm.
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ + ⊥ (ν-CH_2)symm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	⊥ (ν-CH_2)symm.

Konformation (ae)

a		*b*	
Molekül stark gewinkelt			
ν-NH	∥ ν-$CH_{ar.}$	ν-NH	⊥ ν-$CH_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	∥ ω-$CC_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$	ν-$CH_{ar.}$	⊥ γ-$CH_{ar.}$
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)asymm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)asymm.
ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)symm.	ν-$\widetilde{CH_{ar.}}$	∥ (ν-CH_2)symm.

Modifikation I

(⊥ = A′; ∥ = A″)

ν-NH	∥ d. h.	⊥	zu ν-$CH_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ d. h.	∥	zu ω-$CC_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ d. h.	⊥	zu γ-$CH_{ar.}$
ν-$CH_{ar.}$	⊥ d. h.	⊥	zu (ν-CH_2)asymm.
ν-$CH_{ar.}$	⊥ d. h.	∥	zu (ν-CH_2)symm.

* Bei der relativen Orientierung des Übergangsmomentes der aliphatischen ν-CH_2-Schwingungen des Cyclohexanringes kann es sich dabei nur um näherungsweise Angaben handeln, da diese Schwingungen in bezug auf die Benzolebene nicht mehr exakt parallel bzw. senkrecht orientiert sind.

moment der NH-Valenzschwingung weg, und es bleiben für die Modifikation II nur die beiden Formen (ea) *b* und (ae) *b* übrig, da die Form (ee) *b* schon der Modifikation I zugeteilt wurde. Zwischen diesen beiden Formen mit einiger Sicherheit entscheiden zu können, erscheint nach den hier angeführten Kriterien nicht möglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka* für die Überlassung der analysenreinen Substanzen und Herrn Dr. *J. Derkosch* für seine Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Aufnahmen von 4000—650 cm^{-1} wurden mit Kochsalzoptik mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, mit Programm 927 erhalten, die Aufnahmen im Bereich von 700—400 cm^{-1} mit einem Gerät Modell 12C/112 („double pass") der gleichen Firma mit einem KBr-Prisma ausgeführt. Im KBr-Bereich erfolgte die Auswertung mit Hilfe eines Nomogramms[11].

Für die Aufnahmen im polarisierten IR wurde das gleiche Spaltprogramm verwendet. Die Präparation gerichteter Proben wurde nach[7] unter Verwendung eines Heiztisches nach *Kofler* ausgeführt. Beide Proben zeigten eine faserige Struktur. Das orientierte Wachstum der Kristallite wurde durch Animpfen der unterkühlten Schmelze, die sich zwischen dünnen Kochsalzplatten befand, von einem Punkt am Rande aus bewirkt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich parallel gerichtete Struktur. Der angegebene Dichroismus bezieht sich auf diese Vorzugsrichtung.

Polarisiert wurde das IR-Licht durch einen Silberchloridpolarisator der Fa. Perkin-Elmer. Kompensiert wurde mit einem selbsthergestellten Silberchloridpolarisator. Die Schräge des 100%-Niveaus der Durchlässigkeit ergibt sich durch die Verschiedenheit der Polarisatoren. Bei Modifikation I (Abb. 3) wurde bei 1975 cm^{-1}, bei Modifikation II (Abb. 4) bei 1975 cm^{-1} und bei 3600 cm^{-1} mit Hilfe des optischen Abgleichs auf gleiches Niveau abgestimmt.

[11] *A. Willis* und *A. R. Philpotts*, Trans. Faraday Soc. **41**, 187 (1945).

Ein Beitrag zum Dreistoff Titan-Molybdän-Bor

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und **H. Boller**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule und dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1960)

Der Dreistoff wird auf Grund von Schmelzproben aufgeklärt. Eine röntgenographische Untersuchung, vorzugsweise auf den Schnitten: TiB_2—MoB_2, TiB—MoB und Ti(3)B(2)—Mo_3B_2, bestätigt die Mischphasenbildung der Boride sowie den Befund von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, wonach TiB eine FeB-Struktur besitzt. Die Hochtemperaturform β-MoB mit CrB-Typ wird durch TiB als Mischkristall $(Ti_{\sim 0,5}Mo_{\sim 0,5})B$ nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Die Hochtemperaturphase Mo_3B_2 wird als U_3Si_2-Typ erkannt. Im Dreistoff verschiebt sich der Existenzbereich der Mischphase $(Ti,Mo)_3B_2$ bis zu einem Verhältnis Ti:Mo ~ 1 ebenfalls nach tieferen Temperaturen und schließt sich demnach den Kristallarten Me_3B_2 (Me = V, Nb, Ta) an. Die Hochtemperaturphase W_3B_2 scheint ebenfalls zu diesem Typ zu gehören. Das von *H. J. Beattie* beobachtete Doppelborid $MeMe'_2B_2$ (Me = Cr, Fe, Ni; Me′ = Ti, Mo, Al) stellt einen geordneten U_3Si_2-Typ dar. Die von *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen* beobachteten Interferenzen im Gebiete um 50 At% Bor, welche einem Ti_2B zugeschrieben werden, sind dem TiB zuzuordnen; die Existenz von Ti_2B und Ti_2B_5 ist zweifelhaft.

In letzter Zeit wurden einige Vertreter des U_3Si_2-Typs bei hochschmelzenden Boriden gefunden[1]. Auf Grund der Schräglinienbeziehung wurde auf die Existenz weiterer Phasen dieses Typs hingewiesen[2]. Eine Durchsicht der Daten zeigt, daß auch die vor kurzem von *H. J. Beattie jr.*[3] ermittelte Struktur eines Borides, das aus Super-

[1] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **89**, 220 (1958).

[2] *H. Nowotny, F. Holub* und *A. Wittmann*, Proceed. NPL Sympos. Nr. 9, Physic. Chem. of Metals and Alloys, Teddington 1958.

[3] *H. J. Beattie jr.*, Acta cryst. **11**, 607 (1958).

legierungen (HS-88 und Incoloy 901 mit je 0,1% Bor) isoliert wurde, zum U_3Si_2-Typ gehört. Eine Besonderheit besteht darin, daß bezüglich der beteiligten Metallatome eine geordnete Besetzung über die beiden nicht gleichwertigen Punktlagen erfolgt. Nach obigem Autor, der bereits auf die Geometrie dieses Typs, $3^2.4.3.4$-Muster mit günstigster ebener Anordnung von Quadrat und zwei gleichseitigen Dreiecken[4], aufmerksam macht, liegen die großen Metallatome wie Ti, Mo und Al in der vierzähligen Lage, die kleinen wie Cr, Fe und Ni in der zweizähligen Position. Im Sinne der früher gegebenen Auffassung von der Zusammenschachtelung eines kubisch raumzentrierten Gitters einerseits mit der Diboridzelle (C 32-Typs) andrerseits, wäre demnach hier der A 2-Typ durch einen B 2-Typ zu ersetzen. Von der Mo_3B_2-Phase war nur bekannt — Molybdän ist der Hauptbestandteil des Isolates aus der Superlegierung —, daß seine Struktur eine Verwandtschaft mit Cr_5B_3 (T 2-Typ) aufweisen soll[5]. Aus diesem Grunde war die Frage von Interesse, ob insbesondere durch Vermittlung eines Borides der 4a-Gruppe eine mit V_3B_2 usw. isotype Struktur stabilisiert wird.

Die Randsysteme

Ein ungefähres Zustandsschaubild vom Zweistoff: Molybdän—Bor stammt von *R. Steinitz, I. Binder* und *D. Moskowitz*[6]. Am metallreichsten ist die inkongruent schmelzende Phase Mo_2B mit C 16-Typ. Das Monoborid tritt als Tief- und Hochtemperaturmodifikation (δ- und β-MoB) mit kongruentem Schmelzpunkt auf. MoB_2 mit C 32-Typ wird als Hochtemperaturform gebildet und zerfällt bei tiefen Temperaturen eutektoid in Monoborid und Mo_2B_5 (eigener Typ).

Über den Zweistoff: Titan—Bor ist man durch eine Arbeit von *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*[7] teilweise unterrichtet. Danach soll Ti_2B als Hochtemperaturphase (etwa zwischen 1800 und 2200° C), ferner das inkongruent schmelzende Monoborid sowie das sehr stabile, kongruent schmelzende Diborid bestehen. Weiters wird noch die Existenz einer Kristallart „Ti_2B_5" angegeben, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt wurde[8]. Anzeichen für das Bestehen von Phasen mit einem Verhältnis Ti:B = 3/2 oder 5/3 wurden nicht beobachtet. Die Angaben über höhere Boride (etwa TiB_{10})[9] sind widerspruchsvoll.

---

[4] Symbol nach *F. C. Frank*; vgl. Acta cryst. **12**, 483 (1959).

[5] Vgl. *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press 1958, S. 901.

[6] *R. Steinitz, I. Binder* und *D. Moskowitz*, J. Metals **4**, 983 (1952).

[7] *A. E. Palty, H. Margolin* und J. *P. Nielsen*, Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 312 (1954).

[8] *B. Post* und *F. W. Glaser*, J. Chem. Phys. **20**, 1050 (1952).

[9] *H. M. Greenhouse, O. E. Accountius* und *H. H. Sigler*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5086 (1951).

Eigene Untersuchungen

Folgende Ausgangskomponenten wurden eingesetzt: Titan bzw. Titanhydrid von Metals Hydride, USA; Molybdän der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol und Bor (mindestens 99%).

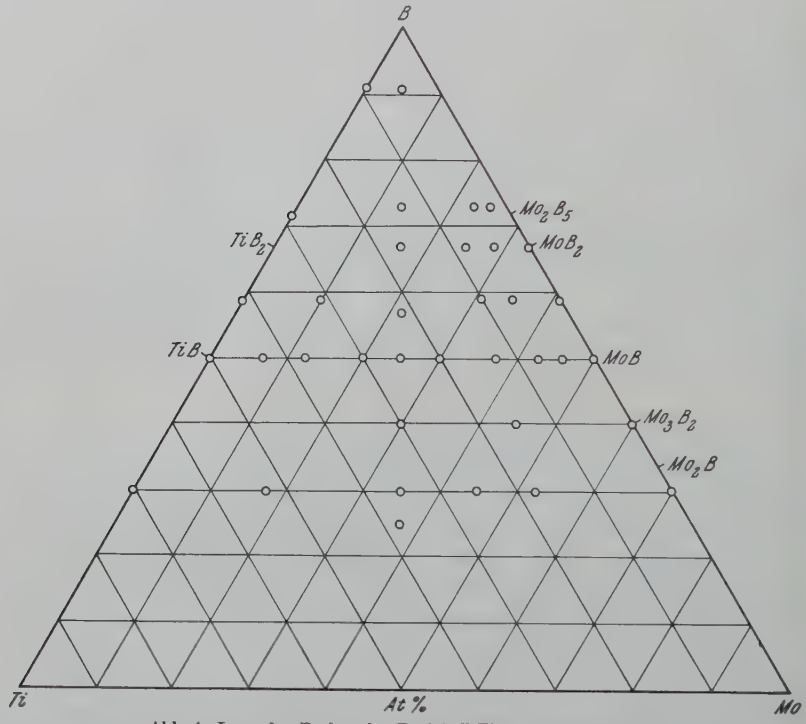


Abb. 1. Lage der Proben im Dreistoff Titan-Molybdän-Bor

Zu Pillen verpreßte Pulvergemische wurden in einen Fingertiegel aus Quarz eingebracht. Die Preßlinge lagen auf einem Korundstückchen, um einen Angriff auf den Quarztiegel zu vermeiden. Die im Hochfrequenzofen eingeleitete Reaktion erfolgte unter gereinigtem Argon[10] und war innerhalb 1—2 Min. abgeschlossen. Die so hergestellten Proben, die vom Sinterkorund mühelos abgetrennt werden konnten, erwiesen sich als homogen und zeigten praktisch keine Anlauffarben, etwa infolge Bildung von Ti(N, O).

Die Abb. 1 gibt die Lage der mehrfach angesetzten, gut reproduzierbaren Proben im Dreistoff an. Sämtliche Legierungen wurden unter Vakuum in Quarzröhren eingeschlossen und ca. 20 Stdn. bei 1200° C rekristallisiert. Durch die Temperung wurde keinerlei Verunreinigung eingeschleppt. Die Untersuchung erfolgte vorzugsweise auf röntgenographischem Wege (Pulveraufnahmen).

[10] Das Argon wurde bei etwa 900° C über Titanschwamm geleitet.

Der Schnitt Mo_3B_2—Ti(3)B(2)

Ansätze mit rd. 40 At% Bor ergaben in der Hauptsache das Monoborid, häufig waren noch ein (Ti, Mo)-Mischkristall und geringe Mengen Diborid feststellbar. Dieser Befund ist also ähnlich wie z. B. im System Nb—B bei der Herstellung von Nb_3B_2. Demnach dürfte $(Ti, Mo)_3B_2$ ebenfalls aus dem Monoborid (Ti, Mo)B entstehen. Es wurden daher Legierungen mit einem geringeren Borgehalt (30 At%) erschmolzen. Darin war nunmehr die U_3Si_2-Struktur eindeutig nachweisbar. Daneben traten geringe Mengen von Diborid und ein (Ti, Mo)-MK mit einer gegenüber reinem Molybdän um 0,25% vergrößerten Gitterkonstante auf, entsprechend einer ungefähren Zusammensetzung $Ti_{\sim 0,3}Mo_{\sim 0,7}$.

Die Isotypie von $(Ti, Mo)_3B_2$ zu U_3Si_2 geht im übrigen auch aus dem charakteristischen Achsenverhältnis hervor. Nach Tab. 1 liegen die Gitterkonstanten z. B. von $(Ti_{0,5}Mo_{0,5})_3B_2$ gemäß den Radien von Ti und Mo zwischen jenen von V_3B_2 und Nb_3B_2.

Tabelle 1. Vertreter der U_3Si_2-Struktur

	a [in kX · E ·]	c	c/a
U_3Si_2	7,315	3,892	0,532
Th_3Si_2	7,820	4,145	0,529
Th_3Ge_2	7,955	4,161	0,532
Th_3Al_2	8,13	4,22	0,518
V_3B_2	$5,73_5$	$3,02_6$	0,528
Nb_3B_2	$6,17_3$	$3,27_4$	0,530
Ta_3B_2	$6,17_2$	$3,28_0$	0,532
Mo_3B_2	5,99	3,14	0,524
$(Ti_{0,5}Mo_{0,5})_3B_2$	5,99	3,15	0,526
$MeMe'_2B_3$*	5,72—$5,78_3$	$3,11$—$3,13_4$	0,543—0,542

* Me = Cr, Fe, Ni; Me' = Ti, Mo, Al.

In der Folge zeigte sich, daß auch die Hochtemperaturphase Mo_3B_2 selber im U_3Si_2-Typ kristallisiert (Tab. 1). Mit dem Ersatz von Molybdän durch Titan wird jedoch eine Stabilisierung dieser Phase nach tiefen Temperaturen zu erreicht. So läßt sich beispielsweise die $(Mo, Ti)_3B_2$-Phase bei Ti/Mo = 1/4 auch nach Glühung bei 1200° C nachweisen. Vermutlich kristallisiert auch die Hochtemperaturphase W_3B_2 im gleichen Typ, wie eine neuerliche Durchsicht von Debyeogrammen in diesem Bereich von W—B-Legierungen ergab.

In der Phase Mo_2B wird Molybdän durch Titan ausgetauscht, was aus der Änderung des Achsenverhältnisses hervorgeht. Gegenüber den Gitterparametern für Mo_2B: $a = 5,53_3$; $c = 4,71_9$ mit $c/a = 0,85_3$, die mit den Literaturwerten gut übereinstimmen[11], findet man für die Probe

[11] *R. Kiessling*, Acta chem. scand. **1**, 893 (1947).

$(Ti_{0,25}Mo_{0,75})_2B$: $a = 5{,}52_4$; $c = 4{,}72_4$ mit $c/a = 0{,}85_5$. Bei einer Zusammensetzung Ti/Mo = 9/5 ist auf diesem Schnitt obige Phase röntgenographisch jedoch nicht mehr zu beobachten.

Das Gebiet um „Ti_2B" ist noch nicht völlig aufgeklärt. Hier werden verschiedene Angaben über die Struktur dieser Phase gemacht. Sowohl *B. Post* und *F. W. Glaser*[8] wie auch *A. E. Palty* und Mitarb.[7] geben eine tetragonale Indizierung für „Ti_2B" an. Es zeigt sich aber, daß die oben herangezogenen Interferenzen hinsichtlich der Abstände und Intensitäten einwandfrei durch die TiB-Phase wiedergegeben werden können; deren Struktur wurde von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*[12] erst zu einem späteren Zeitpunkt aufgeklärt. Die außerdem erwogene Überstruktur mit gegenüber dem A 3-Typ (α-Titan) verdoppelter *a*-Achse[13] entzog sich bisher einem Nachweis. Im übrigen würde eine derartige Überstruktur (z. B. DO 19-Typ)[14] eher auf eine Ti-reichere Zusammensetzung als „Ti_2B" hinweisen.

Der Schnitt TiB—MoB

Die δ-MoB-Phase wurde bestätigt. Diese Kristallart löst geringe Mengen TiB unter Volumvergrößerung, doch enthalten abgeschreckte Proben durchweg weniger gelöstes TiB als getemperte. Die Hochtemperaturform, die man durch Abschrecken leicht erhalten kann, entspricht zweifelsfrei dem von *Steinitz* und Mitarb. gefundenen CrB-Typ; allerdings finden wir eine wesentlich kleinere *b*-Achse.

Im Mittelbereich tritt eine Mischphase (Ti, Mo)B mit CrB-Struktur auf. Es wird also β-MoB ebenfalls durch TiB-Zusatz nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Demnach schiebt sich der CrB-Typ zwischen das Monoborid mit FeB-Typ und δ-MoB. Interessant ist, daß auch hier die Monoboridstruktur der 5a-Gruppe bevorzugt wird und zwischen den 4a- und 6a-Metallen vermittelt. Das Monoborid mit CrB-Struktur besitzt einen merklichen homogenen Bereich. Den Gang der Gitterparameter an den getemperten Proben (rd. 1250° C) zeigt Abb. 2. Bemerkenswert ist, daß die *c*-Achse unverändert bleibt, was mit der Lage der Borketten entlang dieser Richtung erklärt werden kann. Der Bereich liegt bei dieser Temperatur zwischen $(Ti_{0,4}Mo_{0,6})B$ und $(Ti_{0,55}Mo_{0,45})B$; er verschiebt sich naturgemäß mit zunehmender Temperatur nach der Mo-Seite und endet bei β-MoB.

Auf der TiB-Seite konnte der Befund von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*[12], wonach TiB im FeB-Typ kristallisiert, bestätigt werden. Die von uns beobachteten Gitterparameter weichen nur unwesentlich nach etwas kleineren Werten ab. Während die Restmengen an Diborid auf der Mo-reichen Seite der Monoboride beim Tempern verschwinden, bildet sich

[12] *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, Acta cryst. **7**, 77 (1954).
[13] *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 1 (1949).
[14] Vgl. auch *H. R. Odgen* und *R. I. Jaffee*, Trans AIME **191**, 335 (1951).

aus Ti-reichen Monoboriden (FeB-Typ) bevorzugt die Diborid-Phase. TiB löst MoB unter Gitterverkleinerung bis etwa $(Ti_{0,75}Mo_{0,25})B$, wie aus

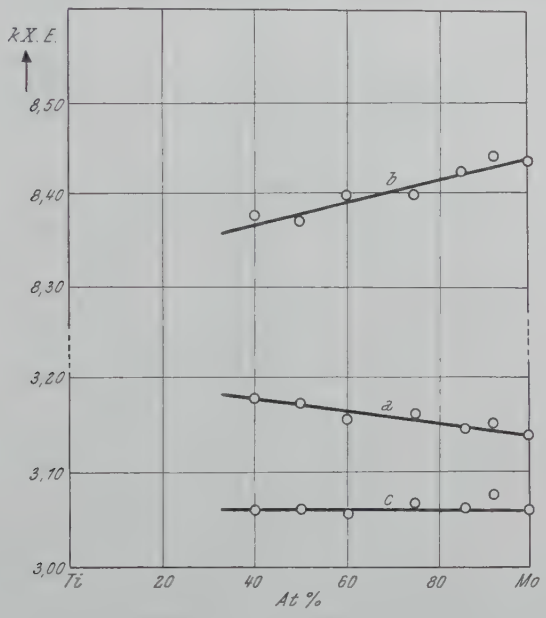


Abb. 2. Gitterkonstanten von (Ti, Mo)B; (CrB-Typ)

Tab. 2 zu ersehen ist. In diesem Falle bleibt die *b*-Achse unverändert, was wieder durch die starren Borketten, welche beim FeB-Typ parallel zur [010]-Richtung liegen, seine Deutung findet.

Tabelle 2. (Ti, Mo)B: Gitterparameter (FeB-Typ)

Zusammensetzung			*a*	*b*	*c*
Ti	Mo [in At%]	B	[in kX · E ·]		
50	0	50	$6{,}09_3$	$3{,}04_2$	$4{,}54_2$
43	7	50	$6{,}03_7$	$3{,}04_2$	$4{,}53_7$
37,5	12,5	50	$6{,}01_6$	$3{,}04_2$	$4{,}53_0$

Der Schnitt TiB_2—MoB_2

Während TiB_2 eine über den gesamten Temperaturbereich besonders stabile Phase ist, tritt MoB_2 (C 32-Typ) nur als Hochtemperaturphase auf. Bei tiefen Temperaturen besteht nach *R. Kiessling*[11] bzw. *Steinitz* und Mitarb. eine andere, kompliziertere Schichtabfolge, die zu einer Zusammensetzung Mo_2B_5 führt. Ein in der Literatur angegebenes, entsprechendes Ti_2B_5[8] mit einer W_2B_5-ähnlichen Struktur konnte bis jetzt

trotz wiederholter Bemühungen nicht gefunden werden. Proben auf obigem Schnitt bestätigen bei $(Ti_{0,5}Mo_{0,5})B_2$ die Angaben von *B. Post, F. W. Glaser* und *D. Moskowitz*[15]; aber auch abgeschreckte, Mo-reichere Proben zeigen im Röntgenogramm vornehmlich den C 32-Typ. Die Extrapolation der Gitterparameter führt auf die für MoB_2 gefundenen Werte, insbesondere nimmt das Achsenverhältnis c/a mit zunehmendem Mo-Gehalt deutlich ab (Tab. 3). Auch hier fällt auf, daß die a-Achse praktisch

Tabelle 3. $(Ti, Mo)B_2$: Gitterparameter

Zusammensetzung			a	c	c/a
Ti	Mo [in At %]	B	[in kX · E ·]		
33,3	0,0	66,7	$3,03_0$	$3,23_1$	$1,06_7$
16,7	16,7	66,7	$3,03_8$	$3,20_1$	$1,05_3$
8,3	25,0	66,7	$3,03_4$	$3,18_2$	$1,04_8$
4,7	28,6	66,7	$3,03_5$	$3,07_6$	$1,01_3$
0,0	33,3	66,7	$3,03_5$	$3,06_0$	$1,00_8$
21,4	21,4	57,2	$3,02_2$	$3,16_3$	$1,04_5$
0,0	41,0	59,0	$3,03_9$	$3,05_8$	$1,00_6$
0,0	50,0	50,0	$3,03_9$	$3,03_2$	$0,99_8$

gleich bleibt, d. h. es ändern sich die Me—B-, nicht aber die B—B-Abstände in den Bornetzen. Aus einer heterogenen Legierung mit 66 At% Bor ergibt sich für MoB_2 ein noch kleinerer c-Wert und damit ein sehr niedriges Achsenverhältnis $c/a = 1{,}008$. Dies rührt vom ausgedehnten homogenen Bereich der binären Phase MoB_2 her (Tab. 3), ähnlich wie dies auch bei der Tieftemperaturform Mo_2B_5 der Fall ist. Dieser Befund wird auch durch Mo-reiche Proben mit einem zwischen Mono- und Diborid liegendem Borgehalt bestätigt. In nicht oder nur mäßig abgeschreckten Proben tritt in diesem Bereich Mo_2B_5 in zunehmendem Maße auf. Wie bereits *Steinitz* und Mitarb. fanden, soll in der Mo_2B_5-Struktur ein erheblicher Bor-Defekt vorliegen.

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Zwischenstufen in Richtung auf Mo_2B_5. Es zeigt sich nämlich, daß in Mo-reichen (Mo, Ti) B_2-Mischkristallen, welche in Legierungen mit entsprechend geringem Borgehalt auftreten, typische Anzeichen für das Bestehen einer Wechselstruktur vorliegen. Die Interferenzen (000l) sowie (*hkil*) sind diffus, während die Prismenebenen (*hki*0) scharf bleiben. Etwas anderer Art ist das Verhalten bei höheren Bor-Konzentrationen. Hier findet man Aufspaltungen, die teilweise auf das Vorhandensein von mehreren Teilgittern hinweisen. Eine Analyse dieses Sachverhaltes wird später erfolgen.

Die vorliegenden Befunde sind als Temperaturschnitte in der Abb. 3 vereinigt.

[15] *B. Post, F. W. Glaser* und *D. Moskowitz*, Acta met. **2**, 20 (1954).

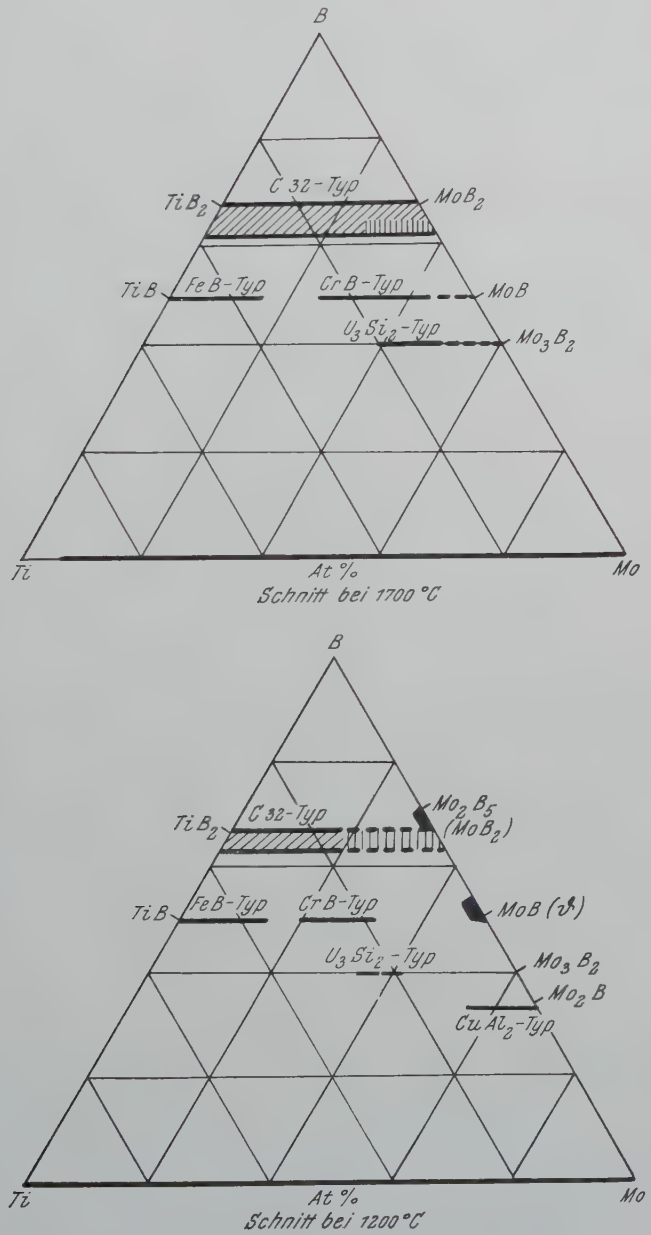


Abb. 3. Lage der Borid-Phasen im Dreistoff Ti—Mo—B

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract Nr. DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.

Magnetische Messungen an den Teilsystemen TiC—ZrC, TiC—HfC, ZrC—HfC, TiC—VC, TiC—NbC, TiC—TaC und NbC—TaC

(Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Bittner und **H. Goretzki**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

Im Anschluß an Arbeiten über den Aufbau von Systemen hochschmelzender Monocarbide[1] untersuchten wir die magnetischen Eigenschaften einiger Mischcarbide der 4a- und 5a-Metalle. Die untersuchte Verbindungsklasse, die zum B_1-Typ gehört, bildet in den im Titel angebenen Kombinationen lückenlose Mischkristallreihen. Die Proben wurden durch Carburierung der Oxyde und anschließende Temperung hergestellt, wobei auf einen Co-Zusatz wegen des störenden Einflusses auf die magnetische Messung verzichtet wurde. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen erwiesen sich sämtliche Carbide als hinreichend homogen.

Die Suszeptibilitätsmessungen führten wir an einer magnetischen Pendelwaage mit elektrodynamischer Kompensation durch. Die Deviation des Pendels wurde mit Hilfe eines Differentialtransformators über ein Spiegelgalvanometer registriert. Mit dieser Meßanordnung erreichten wir eine Empfindlichkeit von 10^{-2} dyn/cm, bezogen auf die Meßskala des Spiegelgalvanometers. Über die Konstruktion der magnetischen Waage wird in Kürze gesondert berichtet.

Bei der Herstellung der Proben wurde besonders darauf geachtet, ferromagnetische Verunreinigungen auszuschalten. Wegen der großen

[1] *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

Härte der Carbide ist es schwierig, das Probenmaterial auf eine definierte Korngröße zu zerkleinern, ohne störende Verunreinigungen einzuschleppen, z. B. bei Verwendung von Hartstoffmörsern. Darum haben wir die Carbidproben nur grob zersplittert und anschließend mit konzentrierter HCl gereinigt. Die weitere Zerkleinerung der Proben erfolgte sodann in einem Porzellanmörser. Für die Auswertung der Messung wurden grundsätzlich nur Werte herangezogen, bei denen die χ_g-$1/H$-Geraden parallel oder nur ganz schwach geneigt zur Abszisse lagen (Abb. 1). Die Messungen wurden zunächst bei 18° C durchgeführt.

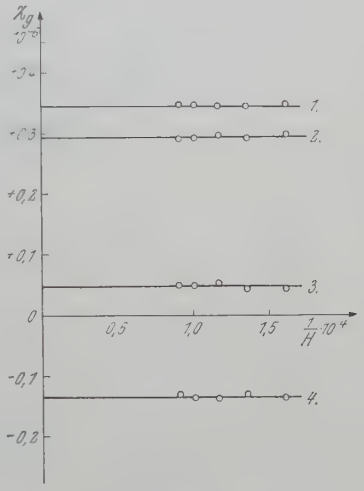


Abb. 1. χ_g-$1/H$-Geraden der Carbide
1. TiC—VC 60 Mol % VC
2. TiC—VC 40 Mol % VC
3. TaC
4. HfC

Von den Monocarbiden standen TiC, HfC, VC und TaC in ausreichend reiner Form zur Verfügung. Die Suszeptibilitätswerte von NbC und ZrC wurden durch Extrapolation aus den Diagrammen der Mischreihen TaC—NbC, TiC—ZrC und HfC—ZrC gewonnen. Der geschlossene Verlauf dieser Kurven läßt vermuten, daß die extrapolierten Meßwerte wenig von den tatsächlichen abweichen.

Der C-Gehalt (gebundenes C) wurde von den untersuchten Proben noch nicht bestimmt, doch wurden sie vollständig carburiert (also kein C-Defekt).

Für die Molsuszeptibilitäten der Monocarbide fanden wir folgende Werte:

	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$		$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
TiC	+ 5,7	VC	+ 26,2
ZrC	—23	NbC	+ 15,3
HfC	—25,5	TaC	+ 9,3

Bemerkenswert ist der stark diamagnetische Charakter von ZrC und HfC, sowie die Tatsache, daß die Suszeptibilitätswerte dieser beiden Verbindungen so dicht beieinander liegen. Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist bei den Carbidsystemen der gleichen Gruppe, also bei TiC—ZrC, TiC—HfC, ZrC—HfC und NbC—TaC linear (Abb. 2). Bei den Mischcarbiden der 4a- und 5a-Metalle ist eine Tendenz zum gekrümmten Verlauf der Suszeptilitätswerte vorhanden, die besonders stark bei dem System TiC—TaC hervortritt, wo in dem Bereich zwischen 40 und 50 Molprozent TaC sogar Diamagnetismus auftritt, obwohl die beiden Komponenten schwach paramagnetisch sind (Abb. 3).

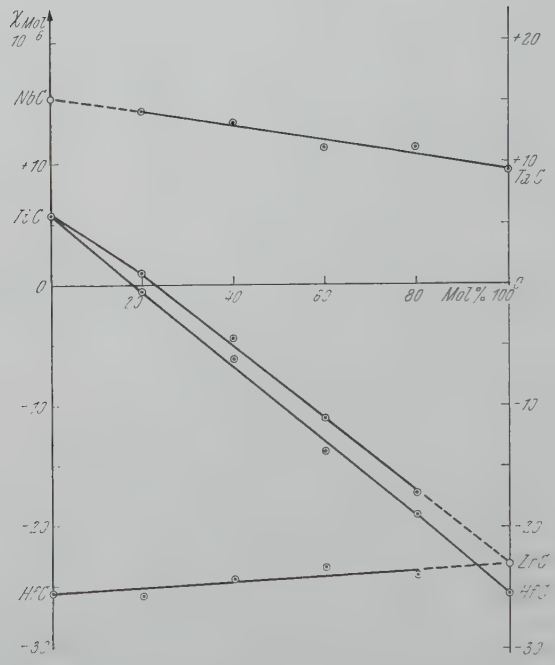


Abb. 2. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen NbC—TaC, TiC—ZrC, TiC—HfC, HfC—ZrC. Die Werte für NbC und ZrC sind extrapoliert

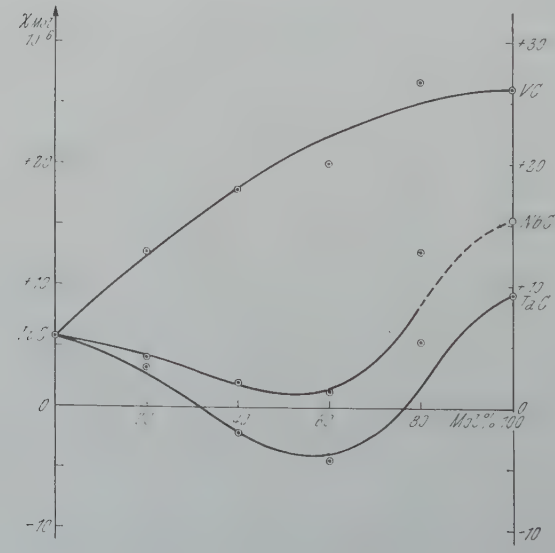


Abb. 3. Verlauf der Molsuszeptibilitäten in den Systemen TiC—VC, TiC—NbC und TiC—TaC

Wie früher gefunden wurde, besteht Tendenz zur verstärkten Mischung (exotherme Reaktion) bei Partnern aus benachbarten Metallgruppen, geringe Mischungstendenz (endotherme Reaktion) bei gleicher Gruppennummer[2].

Über die restlichen Mischungsreihen der Carbide der 4a- und 5a-Metalle erfolgen weitere Messungen, wobei auch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität berücksichtigt wird.

Wir danken Herrn Professor Dr. *H. Nowotny* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein förderndes Interesse. Ebenso danken wir Herrn Dipl.-Ing. *E. Rudy* und der Metallwerk-Plansee AG Reutte/Tirol für die Herstellung der Proben.

[2] *E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer* und *A. Neckel,* Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

Über 4-Methyl-D-glucuronsäure, 3. Mitt.:[1]

Die Synthese des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosidmethylesters

Von

F. Leitinger*

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Ausgehend vom 2,3-Dibenzyl-β-D-methylglucosid wird eine einfache Synthese für den Methylester bzw. das Amid des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosids beschrieben. Die einzelnen Zwischenstufen sind fast alle kristallin und mit guten Ausbeuten herstellbar.

Das Vorkommen der 4-Methylglucuronsäure wurde bisher in mehr als 30 Hemicellulosen verschiedener Pflanzenarten nachgewiesen[2]. Vor kurzem ist es *T. E. Timell*[3] gelungen, aus Weißbirkenholz die 2-O-(4-O-Methyl-α-D-glucopyranuronosyl)-D-xylopyranose durch partielle Hydrolyse zu isolieren und durch Glykosidierung und anschließende Acetylierung in ein definiertes kristallines Derivat überzuführen. Die Spaltung der glykosidischen Bindung zwischen Pentose und der Uronsäure erfordert eine kräftigere Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren. Die Charakterisierung der so abgetrennten 4-Methylglucuronsäure erfolgte in allen bisher bekanntgewordenen Fällen entweder papierchromatographisch oder durch die Herstellung der Amide des α- bzw. β-Methyl-4-methyl-D-glucuronosids. Zu diesen einzigen kristallin faßbaren Derivaten kommt man über die Methylester der Säuren, wobei aber gleichzeitig eine Glykosidierung eintritt und immer ein sirupöses Estergemisch erhalten wird.

* Herrn Prof. Dr. *O. Dischendorfer* zum 70. Geburtstage in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

[1] *A. Wacek, F. Leitinger* und *P. Hochbahn*, Mh. Chem. **90**, 562 (1959).

[2] *R. L. Whistler* and *J. L. Sannella*, IV. Internat. Congress Biochem., Symposium Nr. 1 (1958).

[3] *T. E. Timell*, Canad. J. Chem. **37**, 827 (1959).

Das daraus hergestellte Gemisch der Amide konnte infolge guter Kristallisationsfähigkeit durch Fraktionierung in die α- und β-Isomeren getrennt werden.

Da aber eine solche Trennung meist nur unvollständig und unter großen Substanzverlusten möglich ist, haben wir zur präparativen Herstellung vor kurzem eine einfache Synthese für den Methylester bzw. das Amid des 4-Methyl-α-D-methyl-glucuronosids[1] ausgearbeitet. In ganz analoger Weise lassen sich auch die Derivate des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosids in reinster und kristalliner Form erhalten.

Die Luftoxydation des 2,3-Dibenzyl-β-D-methyl-glucosids[4] liefert in guter Ausbeute das kristalline 2,3-Dibenzyl-β-D-methyl-glucuronosid (I), das mit Methanol und Salzsäure in den sirupösen Methylester des 2,3-Dibenzyl-β-D-methyl-glucuronosids und nach einmaliger Methylierung nach *Purdie* in den gut kristallisierenden Methylester des 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-methylglucuronosids (II) übergeführt wird.

Auch eine direkte Methylierung von I mit Dimethylsulfat und Kalilauge in Aceton zum kristallinem 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-methyl-glucuronosid war möglich, doch war die Ausbeute gegenüber dem erst beschriebenen Weg wesentlich schlechter (50—55%). Durch anschließende Veresterung wurde in guter Ausbeute wieder der Methylester II gewonnen.

Die Abspaltung der Benzylreste aus II gelang durch katalytische Hydrierung quantitativ und ergab den kristallinen Methylester des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosids (III). Das daraus hergestellte Amid des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosids stimmt mit dem aus verschiedenen Hemicellulosen hergestellten Amid[5] überein.

Die β-Methylglucoside I, II und III der 4-Methylglucuronsäure sind im Gegensatz zu den analogen α-Glucosiden kristallin.

Herrn Prof. Dr. *A. Wacek* danke ich für die Überlassung des Arbeitsgebietes und das entgegengebrachte Interesse.

Herrn *Reinhard Kretschmer*, *Audun Kvinnesland* und *Erich Regula*, die mich bei der Arbeit tatkräftig unterstützten, sei an dieser Stelle gedankt.

Experimenteller Teil

Die einzelnen Arbeitsvorschriften sind bereits bei den α-Derivaten beschrieben worden[1]. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2,3-Dibenzyl-β-D-methylglucuronosid (I)

Das nach bekannten Methoden hergestellte 2,3-Dibenzyl-β-D-methyl-glucosid[4] hat einen höheren Schmelzpunkt als das entsprechende α-Glucosid, so daß für die katalytische Luftoxydation eine Temp. von 70 bis 75° C an-

[4] *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **73**, 621 (1940); *J. C. Dennison* und *D. I. McGilvray*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 1616.

[5] *F. Smith*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2646.

gewendet werden kann, wodurch die Oxydation viel rascher verläuft. Nach Entfernung des Katalysators und mehrmaligem Ausschütteln mit Äther wurde die wäßrige Schichte solange mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis ein neuerlich zugesetzter Tropfen keine weitere Trübung verursachte. Nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrte der ausgefallene Sirup und es fielen lange verfilzte Nadeln aus. Ausb. 86—90% d. Th. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Substanz bei 77—79°. $[\alpha]_D^{18} = +9° \pm 1°$ (Alkohol, $c = 1{,}0$).

$C_{21}H_{24}O_7$ (388,40). Ber. C 64,95, H 6,23, OCH_3 7,99.
Gef. C 64,82, H 6,24, OCH_3 8,03.

Methylester des 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-methylglucuronosids (II)

a) Die Veresterung von I mit Methanol und Salzsäure bei Zimmertemp. lieferte einen farblosen Sirup, der schon durch einmalige Methylierung nach *Purdie* in den Methylester übergeführt wurde. Ausb. 80% d. Th. Umkristallisiert aus Alkohol unter Tiefkühlung. Schmp. 63—64°; $[\alpha]_D^{18} = +19° \pm 1°$ (Alkohol, $c = 1{,}1$).

$C_{23}H_{28}O_7$ (416,45). Ber. C 66,34, H 6,78, OCH_3 22,36.
Gef. C 66,14, H 6,68, OCH_3 22,35.

b) Die Methylierung von I mit Dimethylsulfat und KOH wurde in Acetonlösung durchgeführt. Beim Ansäuern des auf Eiswasser gegossenen Reaktionsgemisches fiel das 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-methylglucuronosid sofort kristallin aus. Zur Abtrennung der Acetonkondensationsprodukte war ein wiederholtes Umkristallisieren aus verd. Alkohol oder Essigester-Petroläther notwendig. Ausb. 55% d. Th., Schmp. 124—125°; $[\alpha]_D^{18} = +21° \pm 1°$ (Alkohol, $c = 1$).

$C_{22}H_{26}O_7$ (402,42). Ber. C 65,66, H 6,51, OCH_3 15,44.
Gef. C 65,86, H 6,49, OCH_3 15,30.

Die Veresterung mit Methanol-Salzsäure bei Zimmertemp. ergab in fast quantitativer Ausbeute den bereits oben beschriebenen Methylester II.

Methylester des 4-Methyl-β-D-methylglucuronosids (III)

Durch katalytische Hydrierung wurden die beiden Benzylgruppen des Esters II abgespalten. Der erhaltene Sirup wurde durch Destillation ($Sdp._{0,03}$: 135°, Luftbad, Kugelrohr) gereinigt und kristallisierte nach einigen Wochen aus. (Mit Impfkristallen kann die vollständige Kristallisation in kurzer Zeit erreicht werden.) Nadeln aus absol. Äther oder Chloroform-Benzin. Trotz wiederholtem Umkristallisieren und Wechseln des Lösungsmittels zeigt die Substanz einen unscharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bei 91° und gibt erst bei 95—96° eine stark viskose Schmelze. $[\alpha]_D^{18} = -45° \pm 1°$ (Wasser, $c = 1{,}1$).

$C_9H_{16}O_7$ (236,22). Ber. C 45,80, H 6,83, OCH_3 39,41.
Gef. C 45,77, H 6,91, OCH_3 39,35.

Das daraus hergestellte Amid schmilzt bei 234° (Quarzrohr). Es läßt sich aus Alkohol gut umkristallisieren und ist im Vak. sublimierbar. Der Mischschmelzpunkt mit dem α-Isomeren liegt bei 205—210°. $[\alpha]_D^{18} = -59° \pm 1°$ (Wasser, $c = 1$).

$C_8H_{15}O_6N$ (221,22). Ber. C 43,44, H 6,83, N 6,33, OCH_3 28,06.
Gef. C 43,25, H 6,84, N 6,36, OCH_3 27,66.

Benzthiazolderivate, 4. Mitt.:[1]

Benzthiazoliumsalze

Von

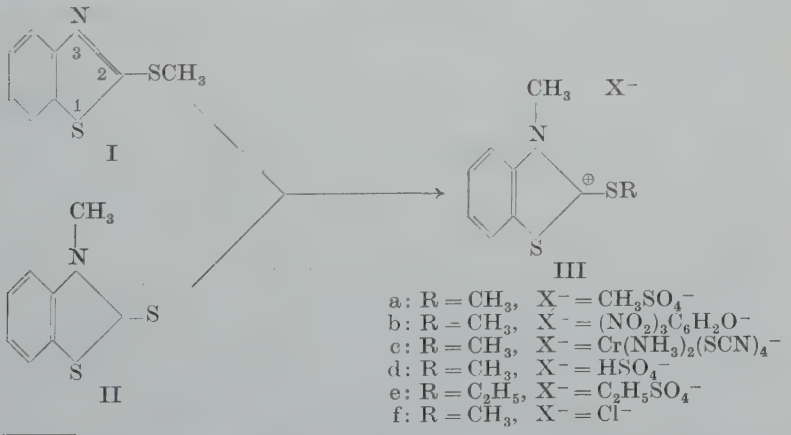
R. Riemschneider und **S. Georgi**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

(Eingegangen am 15. April 1960)

Es wird über Herstellung und Charakterisierung von acht 2-Alkylmercapto- bzw. 2-Alkoxy-3-alkyl-benzthiazoliumsalzen berichtet. Während die Quartärisierung des 2-Thiono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazols (II) keine Schwierigkeiten bereitet, gelingt die Alkylierung der entsprechenden 2-Oxoverbindung (VI) erst durch Anwendung tertiärer Oxoniumsalze.

2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (IIIa) vom Schmp. 140—141° entsteht sowohl bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf 2-Methylmercapto-benzthiazol (I) als auch bei entsprechender

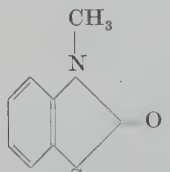


a: $R = CH_3$, $X^- = CH_3SO_4^-$
b: $R = CH_3$, $X^- = (NO_2)_3C_6H_2O^-$
c: $R = CH_3$, $X^- = Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-$
d: $R = CH_3$, $X^- = HSO_4^-$
e: $R = C_2H_5$, $X^- = C_2H_5SO_4^-$
f: $R = CH_3$, $X^- = Cl^-$

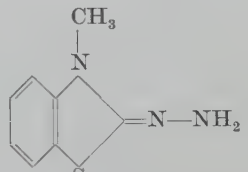
[1] 2. Mitt., Z. Naturforsch. **15b**, 331 (1960); 1. Mitt., Mh. Chem. **89**, 683 (1958).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Umsetzung von 2-Thiono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (II) in ausgezeichneter Ausbeute. Als Beweis für die Identität des auf beiden Wegen dargestellten Benzthiazoliumkations[3] dient die Charakterisierung als schwerlösliches Benzthiazolium-pikrat (IIIb) bzw. -reineckat (IIIc). Das Benzthiazoliumsystem läßt sich zum 2-Oxo-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (IV) hydrolysieren und durch Hydrazin in nahezu quantitativer Ausbeute in 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (V) überführen[4].



IV



V

2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-hydrogensulfat (IIId) vom Schmp. 215° bildet sich aus IIIa bei der Behandlung mit Alkohol, indem die Alkylsulfatkomponente mit dem siedenden Lösungsmittel im Sinne einer Alkylierung reagiert. Die präparative Darstellung von IIId erfolgt entweder durch Konzentrieren einer wäßrig-alkohol. Lösung von IIIa oder durch Quartärisierung von I mit Methylschwefelsäure. Das Hydrogensulfat IIId wurde analog IIIa als schwerlösliches Pikrat IIIb bzw. Reineckat IIIc charakterisiert.

Die Quartärisierungsreaktion zwischen II und Diäthylsulfat in benzol. Phase führt in fast quantitativer Ausbeute zum 2-Äthylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-äthylsulfat (IIIe) vom Schmp. 188—189°. Eine Diskussion über die bei der Umsetzung von I mit Diäthylsulfat erzielten Ergebnisse wird in Mitt. 7 dieser Reihe erfolgen.

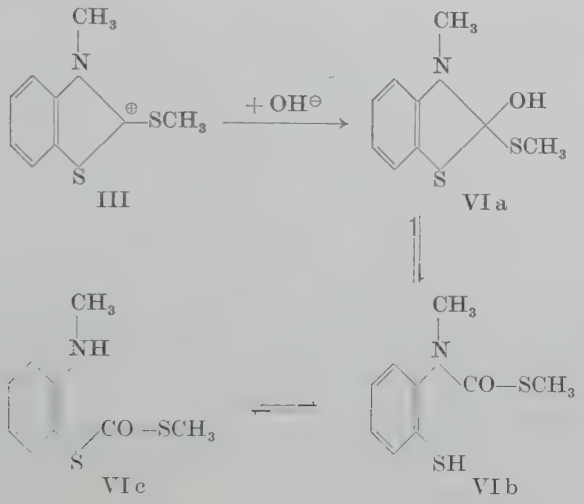
Während die Quartärisierung der Thionoverbindung II keine Schwierigkeiten bereitet, verhält sich die Oxoverbindung IV einer normalen Alkylierung gegenüber indifferent. Versuche, die Oxoverbindung mit anorganischen Säuren oder Alkylierungsmitteln, wie Dialkylsulfaten, Alkyljodiden oder Toluolsulfonaten zu quartärisieren, scheiterten offensichtlich an der schwachen Nucleophilie des exocyclischen Oxo-Sauerstoffs. Erst durch Anwendung tertiärer Oxoniumsalze läßt sich die Quartärisierung von IV realisieren. Das dargestellte 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat vom Schmp. 120—122° wurde analog

[3] das in drei Resonanzstrukturen, und zwar als cyclisches Carbeniumkation (III), als cyclisches Ammoniumkation (Formel II der 1. Mitt., l. c. Fußnote 1) sowie als exocyclisches Sulfoniumkation formuliert werden kann.

[4] Vgl. auch 1. Mitt., l. c. Fußnote 1. II ist das N-Methyl-benzthiazolthion-(2) des Handels.

den Benzthiazolium-alkylsulfaten durch Überführung in IV und V charakterisiert.

In sodaalkalischem Medium lassen sich die dargestellten Quartärsalze unter Bildung der wasserunlöslichen, ätherlöslichen Benzthiazolinbasen dequartärisieren:



Dieser Vorgang läßt sich als eine nucleophile Substitution der 2-Stellung des Benzthiazoliumkations III durch das Hydroxylion interpretieren. Offensichtlich steht die cyclische Struktur des 2-Hydroxy-2-methylmercapto-3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazols (VIa) mit den beiden ringoffenen tautomeren Strukturen vom Typ des N-(o-Mercapto-phenyl)-N-methyl-S-methyl-monothiourethans (VIb) bzw. des Dithiokohlensäure-S-methyl-S′-(o-methylamino-phenyl)-esters (VIc) im Gleichgewicht. VI ist verhältnismäßig instabil. Autoxydation bzw. Abspaltung von Methylmercaptan führen leicht zu IV. Die Charakterisierung der Base ist durch Umsetzung mit Acetylchlorid oder durch reversible Überführung in Benzthiazoliumsalze möglich:

$$\text{VI} \underset{\text{OH}^{\ominus}}{\overset{\text{H}^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} \text{III}.$$

Die auf diesem Gleichgewicht basierende Darstellung der Benzthiazoliumsalze IIIa, b, d und 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliumchlorid (IIIf) mittels Methylschwefelsäure, Pikrinsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff in Äther sind beweisend für VI.

Die Einwirkung von Alkali auf unsere Quartärsalze III ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die obigen Formulierungen IV sind als vorläufige anzusehen.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Experimenteller Teil

2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (IIIa)

a) *aus 2-Methylmercapto-benzthiazol (I):* Das Ausgangsmaterial I läßt sich aus techn. Mercaptobenzthiazol (Captax) mittels Dimethylsulfat in alkal. Medium erhalten, und zwar wird 1 Mol Captax in einem Äquivalent konz. NaOH gelöst und die Lösung unter Kühlung mit einem Mol $(CH_3)_2SO_4$ versetzt. Nach 30 Min. dekantiert man die alkal. Lösung ab und wäscht das Rohöl mehrmals mit Wasser, wobei es schließlich erstarrt. Für die weitere Verarbeitung genügt ein einmaliges Umkristallisieren von I aus Methanol.

1. 181 g (1 Mol) I werden in 250 ml trockenem Benzol gelöst, mit 126 g (1 Mol) $(CH_3)_2SO_4$ versetzt und 45 Min. zum Sieden erhitzt. Der entstandene Kristallbrei wird nach 3stdg. Stehen im Kühlschrank scharf abgesaugt, mit eiskaltem Benzol, wenig eiskaltem Methanol und reichlich Äther gewaschen. Rohprodukt: 266 g (87%). IIIa schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol und Aktivkohlebehandlung bei 140—141°.

$C_{10}H_{13}NO_4S_3$ (307,4). Ber. N 4,55, S 31,28. Gef. N 4,48, S 31,09.

2. Die Reaktion kann auch bei 20° (innerhalb von 2—3 Tagen) erfolgen: Ausb. 93%.

3. Trockenmethode: 120 g ($^2/_3$ Mol) trockenes I werden mit 84 g ($^2/_3$ Mol) $(CH_3)_2SO_4$ auf ca. 70° erwärmt. Unter Aufschäumen tritt heftige Reaktion ein und die Temp. steigt schnell auf 150° an. Beim Abkühlen kristallisiert das rohe Quartärsalz in ca. 96% Ausb. aus.

b) *aus 2-Thiono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (II)*[4]*:* 181 g (1 Mol) II vom Schmp. 90—91°, gelöst in 900 ml absol. Benzol, werden mit 180 ml reinem $(CH_3)_2SO_4$ vermischt. Unter gelegentlichem Schütteln bleibt der Ansatz einige Tage stehen. Nach dem Absaugen des erstarrten Kristallbreis wird die Reinigung wie unter a, 1 vollzogen. Für analytische Zwecke eignet sich zum Umkristallisieren bevorzugt trockenes Aceton: IIIa vom Schmp. 140 bis 141°.

$C_{10}H_{13}NO_4S_3$ (307,4). Ber. C 39,1, H 4,26, N 4,55, S 31,28.
Gef. C 39,8, H 4,20, N 4,45, S 31,19.

IIIa wurde auch durch Bestimmung des Sulfatgehaltes charakterisiert. Es zeigte sich bereits qualitativ, daß beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Quartärsalzes mit $BaCl_2$ kein Niederschlag gebildet wird, also Alkylsulfat vorliegt, welches vor der Bestimmung durch 9stdg. Hydrolyse mittels 10n KOH oder konz. HCl gespalten werden muß.

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse mittels 10 n KOH: 0,253 g IIIa lieferten 0,192 g $BaSO_4$. SO_4: 31,23%.

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse mittels konz. HCl: 0,219 g IIIa lieferten 0,165 g $BaSO_4$. SO_4: 31,01%. Die Analysenwerte stimmen mit dem theor. Wert 31,25% überein.

c) *Charakterisierung von Benzthiazoliumsalzen als Pikrat und Reineckat:* Die alkohol. Lösung eines Quartärsalzes, z. B. IIIa, wird mit alkohol. Lösun-

gen von Pikrinsäure bzw. Reineckesalz versetzt und das sofort kristallisierende Pikrat (IIIb) bzw. Reineckat (IIIc) durch Umkristallisation aus Äthanol bzw. Aceton/Methanol (3:1) gereinigt. Schmp. des aus IIIa erhaltenen Pikrates (IIIb): 188°; Schmp. des aus IIIa erhaltenen violettroten Reineckates (IIIc): 183—184°.

$C_{15}H_{12}N_4O_7S_2$ (424,4). Ber. N 13,2. Gef. N 13,2.
$C_{13}H_{18}CrN_7OS_6$ (532,7). Ber. N 18,4. Gef. N 18,3.

Hydrolyse der Quartärsalze zu 2-Oxo-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (IV)

1 Mol Quartärsalz wird in 1500 ml Wasser gelöst und 16 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Öl erstarrt nach 5stdg. Stehen im Kühlschrank zu farblosen Kristallen. Falls man von rohen Quartärsalzen ausgeht, muß es aus Äther umkristallisiert werden. IV schmilzt bei 76°.

C_8H_7NOS (165,2). Ber. N 8,5. Gef. N 8,5.

2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (V)[5]

In einem mit Rührwerk und Tropftrichter versehenen 500 ml-Dreihalskolben werden 11 g (0,2 Mol) 90proz. Hydrazinhydrat mit 200 ml Wasser vermischt und 0,05 Mol Quartärsalz, gelöst in 200 ml Wasser, unter kräftigem Turbinieren innerhalb 15 Min. in rascher Tropfenfolge hinzugefügt. Die sich spontan abscheidenden Kristallflocken werden abgesaugt und mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen. Ausb. 90—95%. V schmilzt nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 144°.

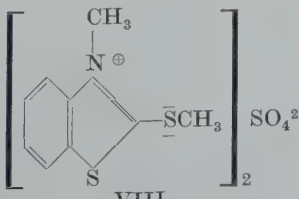
$C_8H_9N_3S$ (179,3). Ber. N 23,45. Gef. N 23,51.

2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-hydrogensulfat (IIId)

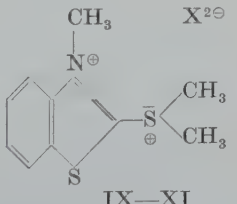
a) *aus 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (IIIa):* 92 g (0,3 Mol) rohes IIIa werden in 500 ml 80proz. Äthanol gelöst, 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt und die Lösung innerhalb von 2 Stdn. auf ca. 100 ml konzentriert. Nach 12stdg. Stehen haben sich im Kühlschrank 47,5 g rohes IIId abgeschieden. Ausb. 54%. IIId schmilzt nach Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (Aktivkohle) bei 215°.

$C_9H_{11}NO_4S_3$ (293,4). Ber. C 36,8, H 3,8, N 4,8, S 32,8, SO_4 32,75.
Gef. C 36,5, H 3,8, N 4,7, S 32,8, SO_4 32,70.

Sowohl die Sulfatbestimmung *ohne* als auch *mit* vorangehendem hydrolytischem Aufschluß mit konz. HCl (9 Stdn.) bzw. 10 n KOH (9 Stdn.) führt zu übereinstimmenden Analysenwerten. Durch die Sulfatbestimmung scheiden die theoretisch möglichen Quartärsalze VIII bis XI aus.



VIII



IX—XI

X: = SO_4, $(HSO_4)_2$, $(CH_3SO_4)_2$

[5] Vgl. auch 1. Mitt., l. c. Fußnote 1. Ebenda ältere Literatur.

b) *aus 2-Methylmercapto-benzthiazol (I):* I und Methylschwefelsäure werden im Molverhältnis 1:1 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf 80° erhitzt. Das in Form eines kompakten Kristallkuchens entstehende Quartärsalz wird in der unter a) beschriebenen Weise gereinigt. Mischschmp. mit a) ohne Depression.

c) Die Charakterisierung von IIId als Pikrat IIIb und Reineckat IIIc erfolgt analog der für IIIa gegebenen Vorschrift.

2-Äthylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-äthylsulfat (IIIe)

a) *aus 2-Thiono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (II):* 27 g (0,15 Mol) II werden in 125 ml absol. Benzol gelöst und mit 23,1 g (0,15 Mol) Diäthylsulfat versetzt. Die Mischung bleibt 4 Tage bei 20° stehen, die abgeschiedenen Kristalle saugt man bei 0° scharf ab und wäscht sie mit reichlich trockenem eiskaltem Benzol und wenig eiskaltem Methanol/Äther (1:1). Rohprodukt: 45,8 g (91% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Aceton (Aktivkohle) schmilzt IIIe bei 188—189°.

$C_{12}H_{17}NO_4S_3$ (335,5). Ber. C 43,0, H 5,1. Gef. C 42,6, H 5,0.

In der Siedehitze verläuft die Reaktion innerhalb einer Stde. in 88% Ausb.

b) *aus 2-Methylmercapto-benzthiazol (I):* 9,0 g (0,05 Mol) I werden in 15 ml trockenem Benzol gelöst und mit 7,7 g (0,05 Mol) $(C_2H_5)_2SO_4$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und verbleibt dann 1—2 Tage im Kühlschrank. Die schmierigen gefärbten Kristalle werden scharf abgesaugt, mit reichlich trockenem eiskaltem Benzol, wenig eiskaltem Methanol und reichlich trockenem Äther gewaschen. Rohausb.: 11,4 g (68%). Reinigung wie unter a) beschrieben. Mischschmp. mit a) ohne Depression.

Charakterisierung von IIIe als Reineckat: Die methanol. Lösung des Äthylsulfates wird mit methanol. Reineckesalzlösung versetzt und das spontan kristallisierende Reineckat aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 177°.

$C_{14}H_{20}CrN_7OS_6$ (546,7). Ber. N 17,9. Gef. N 17,6.

2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat aus 2-Oxo-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (IV)

a) *nach der Trockenmethode:* 19,0 g (0,1 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat werden im Mörser rasch mit 16,5 g (0,1 Mol) trockenem, fein pulveris. IV innig verrieben. Die feste wachsartige Mischung wird sofort in einen 100-ml-Kolben übergeführt und bleibt über Nacht unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß stehen. Das Gemisch, welches sich innerhalb dieser Zeit weitgehend zu einem Brei verflüssigt hat, wird am Ende noch 10 Min. auf 35° erwärmt. In unreinem oder feuchtem Zustand erfolgt Zersetzung. Das reine trockene Produkt, zu erhalten durch Umkristallisieren aus Aceton oder Fällung aus aceton. Lösung durch Äther, ist stabil: Schmp. 120—122°.

$C_{10}H_{11}NOS \cdot HBF_4$ (281,1). Ber. N 5,0, S 11,4. Gef. N 5,3, S 11,0.

b) *in äther. Phase:* In einem 500-ml-Dreihalskolben, welcher mit Rührwerk und Rückflußkühler ausgestattet ist, löst man 165 g (1 Mol) trockenes IV in 100 ml absol. Äther und suspendiert 190 g (1 Mol) Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in der Lösung. Unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit wird die äther. Suspension 16 Stdn. bei 20—25° gerührt, bis sich am Ende der Reaktion an Stelle des tertiären Oxoniumsalzes nahezu quantitativ 2-Äthoxy-

3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat abgeschieden hat. Die Kristalle wäscht man mit trockenem Äther und nimmt die Reinigung wie unter a) beschrieben vor. Mischschmp. mit a) ohne Depression.

2-Hydroxy-2-methylmercapto-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (VI)

Darstellung der Benzthiazolinbase: 0,05 Mol IIIa bzw. IIId werden in einem 500-ml-Scheidetrichter in 150—250 ml Wasser gelöst, mit 0,05 Mol Na_2CO_3 in 100 ml Wasser versetzt und kräftig geschüttelt, wobei die Temp. 35° nicht übersteigen darf. Die verd. sodaalkal. Lösung wird nach ca. 10 Min. vom abgeschiedenen Öl dekantiert, die wasserunlösliche Base mehrmals mit Wasser gewaschen.

Rohausb.: 50—60%. Die ölige Base wird in 150 ml Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet.

Es werden folgende Umsetzungen vorgenommen:

Reversible Umwandlung in 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliumsalze

a) 30 ml der äther. Lösung von 2 g der Base werden mit 5—10 ml einer absol. methanol. Lösung von 1,5 g Methylschwefelsäure bzw. 1 ml konz. Schwefelsäure vermischt, das kristallisierende Quartärsalz bei 0° abgesaugt und wie oben beschrieben gereinigt: IIIa bzw. IIId.

b) Ein gelinder Strom trockenen Chlorwasserstoffs wird 5 Min. in 50 ml einer ca. 5proz. äther. Lösung der Benzthiazolinbase VI eingeleitet. Das entstandene farblose Kristallisat wird nach 3stdg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt und mit Äther gewaschen. Umkristallisation aus Essigester/Methanol (2:1). Das entstandene 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-chlorid (IIIf) schmilzt bei 143—145°.

$C_9H_{10}ClNS_2$ (231,8). Ber. Cl 15,3, N 6,0. Gef. Cl 15,5, N 5,9.

c) 15 ml der äther. Lösung von 1 g Base werden mit äther. Pikrinsäurelösung gefällt, das Kristallisat mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Nach Analyse und Mischschmp. ist die dargestellte Verbindung mit dem oben beschriebenen 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliumpikrat (IIIb) identisch.

Die Ausb. zu a)—c) liegen zwischen 85 und 100%.

d) *Umsetzung der Base mit Acetylchlorid:* Zu 30 ml der äther. Lösung von 2 g Base werden 2 ml Acetylchlorid hinzugefügt. Die Lösung bleibt 24 Stdn. bei 20° stehen, die gebildeten wasserlöslichen farblosen Kristalle werden nach Absaugen mit Äther gewaschen und aus Äther/Äthanol (1:1) umkristallisiert. Schmp. 148—149°.

Benzthiazolderivate, 5. Mitt.:[1]

Dequartärisierung und nucleophile Substitution von Benzthiazoliumsalzen

Von

R. Riemschneider, B. Böttcher und **S. Georgi**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

(Eingegangen am 15. April 1960)

Benzthiazoliumsalze (I) reagieren, wie an 20 Beispielen gezeigt wird, mit nucleophilen Partnern unter gleichzeitiger Labilisierung des Oniumsystems zu 2-substituierten 2,3-Dihydro-benzthiazolen („dequartärisierende nucleophile Substitution"). Der Reaktionsverlauf wird von der Art der nucleophilen Komponente bestimmt: Freie Amino-(Hydrazino)-Verbindungen und I lassen sich im Molverhältnis 2:1, die Alkalisalze von Aminocarbonsäuren und -sulfosäuren im Molverhältnis 1:1 umsetzen. Verbindungen mit reaktiver Methylengruppierung reagieren glatt mit der äquivalenten Menge I, wenn in Gegenwart einer Base gearbeitet wird. Die verwendeten I-Verbindungen sind: 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (VII) und 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (VIII).

2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol läßt sich, wie bereits in Mitt. 1 dieser Reihe[3] gezeigt worden ist, in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfates mit Hydrazin gewinnen. Diese von uns unter anderem zur Charakterisierung von Benzthiazoliumsalzen (I) herangezogene Reaktion stellt keinen Sonderfall dar, sondern gilt für nucleophile Komponenten generell. Dieser Reaktionstyp umfaßt die mit Dequartärisierung des Oniumsystems gekoppelte Substitution der 2-Stellung von I-Verbindungen unter Bildung 2-substituierter Benzthiazole (II). Wir haben diese Art der Reaktion als „dequartärisierende nucleophile

[1] 4. Mitt., Mh. Chem. **91**, 623 (1960).

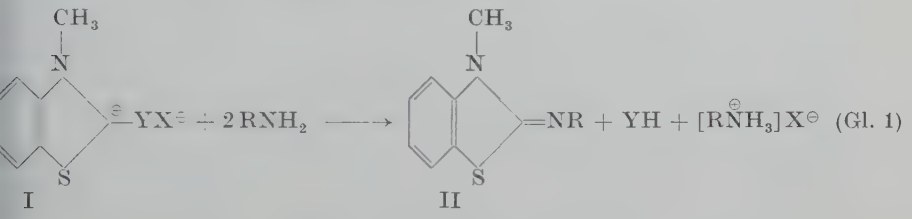
[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] 1. Mitt., Mh. Chem. **89**, 683 (1958).

Substitution" bezeichnet[4]. Es lassen sich bei Umsetzungen in Medien vom pH ~ 7 und höher drei Reaktionsprinzipien erkennen:

I. Dequartärisierende nucleophile Substitutionsreaktionen mit Hilfe von Hydrazinverbindungen, aliphatischen und aromatischen Aminen, Aminoalkoholen und Aminoaldehyden

Da Dequartärisierung und Substitution mit der Entstehung der entsprechenden Ammoniumsalze gekoppelt sind (Gl. 1), müssen zur Erzielung eines weitgehenden Umsatzes mindestens 2 Mol der nucleophilen Komponente zur Anwendung gelangen. Die in wäßriger oder alkohol. Phase durchgeführten Reaktionen verlaufen exotherm und sehr oft spontan. Die Ausbeute beträgt meist über 80%.

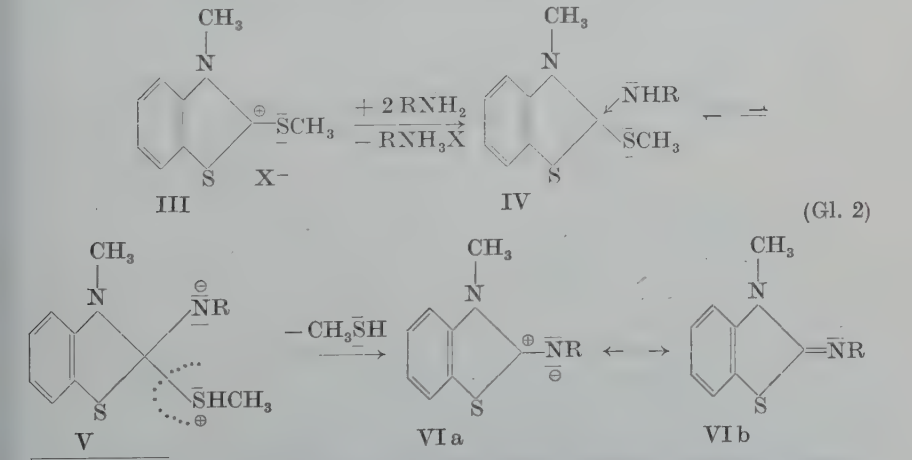


(Gl. 1)

Y: = – SCH_3, $-SC_2H_5$, $-OC_2H_5$ usw.
X: = CH_3SO_4, $C_2H_5SO_4$, BF_4, Cl, HSO_4 usw.

Von den gleichzeitig entstehenden Ammoniumsalzen entsprechender nucleophiler Partner (Gl. 1) wurden isoliert: Aniliniummethylsulfat vom Schmp. 164°, Aniliniumtetrafluoroborat vom Schmp. 262° und Cyclohexylammoniumsulfat vom Schmp. 159°.

Für den Reaktionsmechanismus kommt z. B. die in Gl. 2 gegebene Formulierung in Betracht:



(Gl. 2)

[4] 2. Mitt., Z. Naturforsch. **15b**, 331 (1960). Ebenda weitere Literatur über Substitutionsreaktionen von Benzthiazolverbindungen.

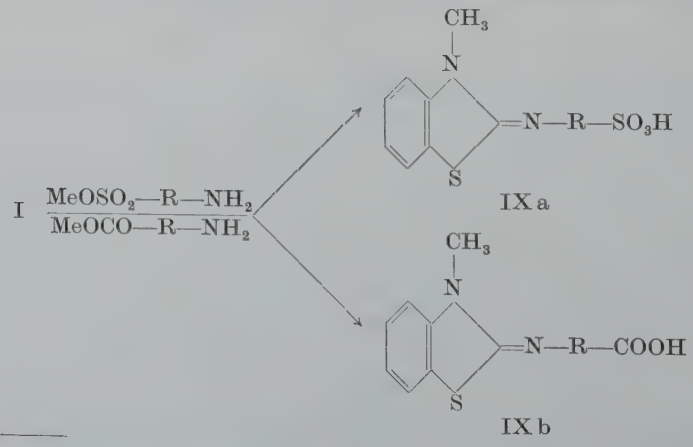
Dequartärisierung und nucleophile Substitution führen zur Bildung 2,2-disubstituierter Benzthiazolbasen der Konstitution IV. Letztere isomerisieren sich zur Zwitterionenstruktur V, aus der nach Alkylmercaptan[5]-Abspaltung als Endstufe die stabile Iminodihydroform VI b resultiert.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Aus 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (VII) mit Hydrazin: 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 144°), mit Thiosemicarbazid: 2-Thiosemicarbazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 214°), mit Anilin: 2-Phenylimino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 96°) und mit Colamin: 2-Hydroxyäthylimino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 101°); aus 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazoliummethylsulfat (VIII) mit Hydrazin: 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 144°), mit Phenylhydrazin: 2-Phenylhydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 111—112°), mit Thiocarbohydrazid: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-thiocarbohydrazid (Schmp. 221 bis 213°), mit Äthylendiamin: N,N′-Bis-(3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-äthylendiamin (Schmp. 253°), mit o-Anisidin: 2-(o-Methoxyphenylimino)-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 112°) und mit Sulfanilamid: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-sulfanilamid (Schmp. 264°).

II. Nucleophile Substitution mit Hilfe von Salzen aliphatischer und aromatischer Aminocarbonsäuren und aromatischer Aminosulfonsäuren

Freie Aminocarbonsäuren und Aminosulfonsäuren sind der dequartärisierenden nucleophilen Substitution kaum zugänglich. Der fehlenden Reaktivität der freien Säuren liegt offenbar die Tendenz zur Bildung von Zwitterionenstrukturen in Lösung zugrunde (welche Betain- resp. Sulfobetaincharakter besitzen, so daß die Aminofunktionen durch Protonen



[5] Oder Alkoholabspaltung im Falle der entsprechenden O-Verbindung.

blockiert werden). Dequartärisierende nucleophile Substitutionen lassen sich jedoch in der Klasse der Aminocarbonsäuren und -sulfonsäuren sehr einfach durchführen, wenn man die Quartärsalze mit Salzen von Aminosäuren im Molverhältnis 1:1 zur Umsetzung bringt, wobei im allgemeinen die freien Benzthiazolyliden-aminocarbonsäuren bzw. -aminosulfonsäuren erhalten werden (IX).

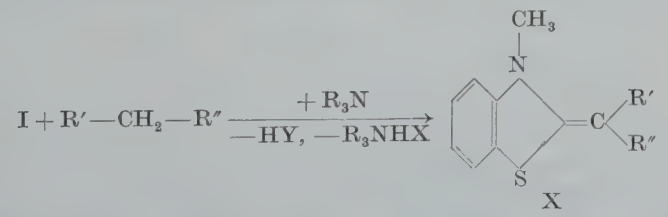
Nachstehende Verbindungen wurden erhalten:

Aus 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (VIII) mit dem Na-Salz der p-Aminobenzoesäure: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-p-aminobenzoesäure (Schmp. 239—240°), mit Methionin-Na: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-methionin (Schmp. > 310°) und mit Tyrosin-Na: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-tyrosin (Schmp. des Hydrochlorids 214°); aus 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (VII) mit dem Na-Salz der o-Aminobenzoesäure: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-o-aminobenzoesäure, mit dem Na-Salz der Sulfanilsäure: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-sulfanilsäure, mit Glycin-Na: N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-glycin (Schmp. des Na-Salzes 208—209°) und mit Leucin-Na: N-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzthiazolyliden-[2])-leucin (Schmp. > 310°).

Die beträchtliche Wasserlöslichkeit dargestellter Verbindungen läßt auf im Gleichgewicht befindliche Betainstrukturen schließen.

III. Substitution durch reaktive Methyl- und Methylenkomponenten

Die beträchtliche Reaktivität der Benzthiazoliumsalze gegenüber nucleophilen Partnern prägt sich auch in der Umsetzung mit reaktiven Methyl- und Methylenkomponenten aus. Nitromethan, Phenylnitromethan, Benzoylaceton, Acetessigester, Phenylmethylpyrazolon und selbst Phloroglucin in der Ketomethylenform reagieren glatt mit entsprechenden Quartärsalzen (Molverhältnis: 1:1), falls man Triäthylamin oder andere säurebindende Agentien an der Reaktion teilnehmen läßt:



So wurden synthetisiert: Aus 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (VII) mit Nitromethan: 2-Nitromethylen-3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol (Schmp. 248—249°), mit Benzoylaceton: C-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzthiazolyliden-[2])-benzoylaceton (Schmp. 176°); aus 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (VIII) mit Acetessigester: C-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-acetessigester (Schmp. 108°), mit Phenyl-

nitromethan: 2-Phenylmethylen-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (Schmp. 197°), mit Phenylmethylpyrazolon: 1-Phenyl-3-methyl-4-(3′-methyl-2′,3′-dihydro-benzthiazolyliden-[2′])-pyrazolon-(5) (Schmp. 164°) und mit Phloroglucin: 1,3,5-Tris-(3′-methyl-2′,3′-dihydro-benzthiazolyliden-[2′])-2,4,6-trioxocyclohexan (Schmp. 310°).

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Über die Herstellung von 2-Äthoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (VII) vom Schmp. 120—122° und 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-methylsulfat (VIII) vom Schmp. 140—141° ist bereits in früheren Mitt. dieser Reihe[1, 3] berichtet worden. VII ist der Verwendung von VIII vorzuziehen, wenn Geruchbelästigung durch abgespaltenes Methylmercaptan vermieden werden soll.

Über 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol aus VII und VIII vgl. 1. und 4. Mitt. dieser Reihe[1, 3].

2-Phenylhydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol: 9,2 g (0,03 Mol) VIII und 6,5 g (0,06 Mol) frisch dest. Phenylhydrazin werden in 50 ml Methanol gelöst und die Lösung zwei Tage bei 20° stehengelassen oder zur rascheren Beendigung der Reaktion 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Die dunkelgefärbte Lösung läßt man unter Turbinieren (Magnetrührer) zu 200 ml Wasser tropfen. Die sich abscheidenden Kristallflocken werden abgesaugt und gründlich mit Wasser und eiskaltem Methanol gewaschen. Rohprodukt: 5,2 g (68%). Nach Umkristallisieren aus Essigester oder Methanol (Aktivkohle): Schmp. 111—112°.

$C_{14}H_{13}N_3S$ (255,3). Ber. N 16,5, S 12,5. Gef. N 16,6, S 12,2.

2-Thiosemicarbazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol: 3,6 g (0,04 Mol) Thiosemicarbazid und 5,6 g (0,02 Mol) VII werden in der Wärme in 200 ml Methanol gelöst, 3 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt und unter Turbinieren in dünnem Strahl in Wasser gegossen. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser und wenig Methanol gewaschen. Ausb.: 3,8 g (80%). Schmp. 214° (aus Methanol).

$C_9H_{10}N_4S_2$ (238,3). Ber. N 23,5. Gef. N 23,7.

N-(3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-[2])-thiocarbohydrazid: In einem 100-ml-Kolben werden 2,9 g (0,03 Mol) Thiocarbohydrazid in 90 ml Wasser von 80° gelöst und in die Lösung 4,6 g (0,015 Mol) festes VIII eingetragen. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird der Kolbeninhalt noch weitere 20 Min. (aber nicht länger) auf 80° erhitzt. Bereits in der Hitze scheidet sich ein farbloses Kristallisat ab, das nach 30 Min. Stehen in Eiswasser abgesaugt und mit Wasser, eiskaltem Methanol und Äther gewaschen wird. Rohausb.: 2,5 g (68% d. Th.). Zur Reinigung von dem mitentstandenen Thiocarbazon (Blaufärbung) wird die Substanz in der Hitze in Eisessig zu einer gesätt. Lösung eingetragen und die Lösung kurze Zeit mit Aktivkohle behandelt. Aus der filtrierten Lösung erscheinen beim Abkühlen die farb-

losen Kristalle des Benzthiazolyliden-thiocarbohydrazids, die mit Methanol und Äther gewaschen und rasch luftgetrocknet werden müssen, da sich die feuchte Substanz an der Luft unter Blaufärbung zersetzt. Schmp. 212 –213°.

$C_9H_{11}N_5S_2$ (253,3). Ber. N 27,6, S 25,3. Gef. N 27,3, S 25,6.

N,N'-Bis-[3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-äthylen-diamin: In einem mit Rührwerk und Tropftrichter versehenen 250 ml Zweihalskolben werden 6,1 g (0,02 Mol) VIII in 150 ml Wasser gelöst und zu der Lösung unter kräftigem Turbinieren 6,0 g (0,1 Mol) Äthylendiamin in 50 ml Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die sich spontan abscheidenden Kristallflocken werden scharf abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen. Rohausb.: 3,3 g (93%). Schmp. 253° (aus Pyridin).

$C_{18}H_{18}N_4S_2$ (354,5). Ber. N 15,8. Gef. N 16,0.

2-Hydroxyäthylimino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol: Man löst 5,6 g (0,02 Mol) VII in 60 ml Wasser und versetzt unter Turbinieren (Magnetrührer) tropfenweise mit der Mischung von 3,6 g (0,04 Mol) Äthanolamin und 30 ml Wasser. Unter Abscheidung eines farblosen Kristallisates setzt sofort Reaktion ein. Die Lösung wird auf ein Volumen von 20 ml konzentriert, mehrere Stdn. zur Vervollständigung der Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt, abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Rohausb.: 2,8 g (66% d. Th.). Schmp. 101° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{12}N_2OS$ (208,3). Ber. N 13,4. Gef. N 13,5.

2-Phenylimino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol: a) 5,6 g (0,02 Mol) VII werden in 90 ml Äthanol gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 3,7 g (0,04 Mol) frisch destill. Anilin und 20 ml Äthanol versetzt. In der Kälte setzt sofort exotherme Reaktion unter Verfärbung ein. Die Umsetzung kann bei 20° nach 3—4 Stdn. als beendet angesehen werden. Die äthanol. Lösung wird im Vak. auf ein Drittel ihres Volumens konzentriert und unter Turbinieren mit der 4fachen Menge Wasser versetzt, wobei die Verbindung in Form gefärbter Kristallflocken anfällt. Rohprodukt: 3,1 g (64%). Schmp. 96° (aus Methanol).

$C_{14}H_{12}N_2S$ (240,2). Ber. N 11,6. Gef. N 11,7.

Aniliniumfluoroborat: Das wäßrig-alkohol. Filtrat wird bis zur Entstehung eines dicken Kristallbreis eingeengt. Die gefärbten Kristalle werden in 20 ml Methanol gelöst, die methanol. Lösung in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt und das wasserklare Filtrat mit der dreifachen Menge Äther versetzt. Ausb.: 3,15 g (87% d. Th.). Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 262°.

$C_6H_7N \cdot HBF_4$ (181,0). Ber. N 7,7. Gef. N 7,7.

b) 3,1 g (0,01 Mol) VIII werden in 15 ml Äthanol gelöst und mit 1,9 g (0,02 Mol) frisch destill. Anilin und 5 ml Äthanol versetzt. Spontan nach Vereinigung der beiden Lösungen tritt unter Entwicklung von Methylmercaptan (Abzug) exotherm Reaktion ein. Man läßt den Kolbeninhalt, aus welchem sich Kristalle abzuscheiden beginnen, 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, versetzt die äthanol. Lösung mit dem 4fachen Vol. Wasser und schüttelt den Kolbeninhalt kräftig durch. Die Phenylimino-base wird nach Stehen der Reaktionsmischung bei 0° abgesaugt und das Filtrat zur Ge-

winnung des salzartigen Teils reserviert. Rohausb.: 1,7 g (71% d. Th.). Nach Umkristallisation aus Methanol: Schmp. 96°. Mischschmp. mit dem unter a) erhaltenen Präparat ohne Depression.

Aniliniummethylsulfat: Durch weitgehendes Einengen der wäßrig-alkohol. Lösung entsteht ein Kristallbrei, welcher in wenig Äthanol aufgenommen wird. Behandlung in der Hitze mit Aktivkohle, Filtration, Versetzen mit dem 5fachen Vol. Äther. Schmp. der sich abscheidenden Rohkristalle: 160—162°. Der salzartige Körper löst sich spielend in Wasser, leicht in Alkoholen, schwierig in Äther, Essigester oder Benzol. Rohausb.: 1,6 g (78% d. Th.). Umkristallisation aus Äthanol: Schmp. 164°.

$C_7H_{11}NO_4S$ (205,2). Ber. N 6,8. Gef. N 6,9.

In ähnlicher Weise wurde das bei der Umsetzung von Cyclohexylamin und 2-Methylmercapto-3-methyl-benzthiazolium-hydrogensulfat[1] im Molverhältnis 2:1 entstehende *Cyclohexylammoniumsulfat* vom Schmp. 159° isoliert.

$C_{12}H_{28}N_2O_4S$ (296,4). Ber. N 9,5. Gef. N 9,6.

2-Cyclohexylimino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol zeigt einen Siedepunkt von 120—123° bei 1,5 mm.

2-(o-Methoxyphenylimino)-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol: 5,4 g (0,04 Mol) frisch destill. o-Anisidin in 30 ml Methanol werden mit 30 ml einer methanol. Lösung von VIII (0,02 Mol) versetzt, wobei exotherm unter Entstehung von Methylmercaptan Reaktion einsetzt. Nach 2 Stdn. wird das Reaktionsgemisch unter Turbinieren mit der 5fachen Menge Wasser versetzt. Das abgeschiedene Kristallisat wird nach mehrstdg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Rohausbeute an luftgetrockneter Verbindung: 2,2 g (81%). Schmp. 112° (aus Methanol).

$C_{15}H_{14}N_2OS$ (270,4). Ber. N 10,4. Gef. N 10,4.

N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-sulfanilamid: 3,1 g (0,01 Mol) VIII in 40 ml Äthanol werden mit einer Lösung von 3,6 g (0,02 Mol) Sulfanilamid in 160 ml Äthanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion bleibt der Kristallbrei 6 Stdn. im Kühlschrank, wird abgesaugt und die farblosen Kristalle mit Methanol und Äther gewaschen. Rohausb.: 2,2 g (69% d. Th.). Schmp. 264° (aus viel Äthanol).

$C_{14}H_{13}N_3O_2S_2$ (319,4). Ber. N 13,1. Gef. N 13,1.

N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-o- bzw. *-p-aminobenzoesäure:* 0,02 Mol Quartärsalz, gelöst in 30 ml 90proz. Äthanol, werden in der Siedehitze mit einer Natrium-o- bzw. -p-aminobenzoatlösung versetzt, welche man durch Lösen von 2,7 g (0,02 Mol) o- bzw. p-Aminobenzoesäure und 0,8 g (0,02 Mol) NaOH in 40 ml 90proz. Äthanol herstellt. Die homogene Lösung wird 20 Min. zum Sieden erhitzt und gleichzeitig mit Aktivkohle geklärt. Das Filtrat wird auf ein Drittel seines Volumens eingeengt, mit der 4fachen Menge Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Die beginnende Kristallabscheidung wird durch mehrstdg. Stehen im Kühlschrank vervollständigt. Absaugen, Waschen mit Wasser und wenig eiskaltem Methanol.

Rohprodukt: 85—90%. Umkristallisieren aus Äthanol. Schmp. der *Benzthiazolyliden-o-aminobenzoesäure*: 164°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2S$ (284,3). Ber. N 9,8. Gef. N 9,9.

Schmp. der *Benzthiazolyliden-p-aminobenzoesäure*: 239–240°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2S$ (284,3). Ber. N 9,8. Gef. N 9,8.

N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-sulfanilsäure: 3,7 g (0,02 Mol) Sulfanilsäure werden in 50 ml Wasser suspendiert und durch Versetzen mit 0,8 g NaOH in sulfanilsaures Na übergeführt. Man vereinigt mit der Lösung von 5,6 g (0,02 Mol) VII in 80 ml Wasser. Zur raschen Beendigung der Reaktion erhitzt man 3 Stdn. auf 100°, wobei sich Kristalle der Iminobase abscheiden. Nach dem Abkühlen läßt man noch 5 Stdn. im Kühlschrank stehen, wäscht die abgesaugten Kristalle mit reichlich Wasser, Methanol und Äther. Rohausb.: 5,1 g (80%). Umkristallisieren aus reichlich Wasser: Farblose Kristalle, die sich ab 280° zersetzen, aber nicht unter 310° schmelzen.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S_2$ (320,4). Ber. N 8,7. Gef. N 8,2.

N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-Natriumglycinat: 1,5 g (0,02 Mol) Glycin löst man in 10 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 0,8 g NaOH und schüttelt das Gemisch wenige Min. bis zur Homogenisierung. Zur wäßrigen Natriumglycinatlösung fügt man unter Turbinieren (Magnetrührer) tropfenweise die Lösung von 5,6 g (0,02 Mol) VII in 50 ml Wasser hinzu. Unter Kristallabscheidung verläuft die Reaktion innerhalb 2 Stdn. bei 20°. Vervollständigung der Kristallisation im Kühlschrank (3 Stdn.), Absaugen der Kristallflocken, Waschen mit wenig eiskaltem Wasser und Methanol. Aus der Mutterlauge läßt sich nach Einengen eine weitere Menge der Rohsubstanz gewinnen. Rohprodukt: 3,5 g (79%). Umkristallisieren aus Wasser: Schmp. 208—210° (Zers.).

$C_{10}H_9N_2O_2SNa$ (244,3). Ber. N 11,5. Gef. N 11,5.

*N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-*D,L*-methionin:* 1,5 g (0,01 Mol) D,L-Methionin werden in 20 ml 0,5 n NaOH gelöst, zu der Lösung unter Turbinieren (Magnetrührer) 20 ml einer wäßrigen Lösung von 3,1 g (0,01 Mol) VIII hinzugetropft, das sich abscheidende Kristallisat 15 Min. in Eiswasser gekühlt, abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Rohausb.: 2,6 g (88%). Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): Farblose Platten von starkem Oberflächenglanz, die sich ab 235° zersetzen, aber nicht unter 310° schmelzen.

$C_{13}H_{16}N_2O_2S_2$ (296,4). Ber. N 9,4. Gef. N 9,4.

Darstellung der *Leucinverbindung* erfolgt analog. Sie zersetzt sich ab 255°, schmilzt jedoch nicht unter 310°.

$C_{14}H_{18}N_2O_2S$ (278,4). Ber. N 10,1. Gef. N 9,7.

*N-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-*L*(—)-tyrosin-hydrochlorid:* 5,4 g (0,03 Mol) L(—)-Tyrosin werden mit 1,2 g NaOH und 120 ml Wasser durch kräftiges Schütteln in Lösung gebracht. Zur Lösung des Na-Salzes wird eine Lösung von 9,2 g (0,03 Mol) VIII in 60 ml Wasser hinzugefügt. Bereits bei 20° reagieren die gelösten Partner unter Mercaptanbildung. Zur

raschen Beendigung der Umsetzung wird 30 Min. auf 100° erhitzt, nach Erkalten die abgeschiedenen Kristalle auf Ton abgepreßt. Da die freie Tyrosinverbindung nahezu unlöslich ist, wird sie mit 0,1 n HCl behandelt. Das entstehende *Hydrochlorid* wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 43%, Schmp. 214°.

$C_{17}H_{16}N_2O_3S \cdot HCl$ (364,9). Ber. N 7,7, Cl 9,7. Gef. N 7,7, Cl 9,8.

2-Nitromethylen- bzw. *2-Phenylnitromethylen-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol:* 0,02 Mol Quartärsalz, 0,03 Mol Nitromethan bzw. Phenylnitromethan, 2,0 g (0,02 Mol) Triäthylamin und 80 ml Methanol werden 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die methanol. Lösung wird nach Erkalten mit dem 2—3fachen Volumen Wasser versetzt und zur Vervollständigung der Kristallisation auf 0° abgekühlt. Absaugen, Waschen mit Wasser und eiskaltem Methanol und Äther. Rohausb.: 70—80%. Umkristallisieren aus Methanol bzw. Methanol/Äther. Schmp. des 2-Nitromethylen-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazols: 248—249°, gelbe Nadeln.

$C_9H_8N_2O_2S$ (208,2). Ber. N 13,4. Gef. N 13,2.

Schmp. des *2-Phenylnitromethylen-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazols*: 197°, orangerote Nadeln.

$C_{15}H_{12}N_2O_2S$ (284,3). Ber. N 9,8, S 11,2. Gef. N 9,7, S 11,2.

C-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-acetessigsäureäthylester bzw. *C-[3-Methyl-2,3-dihydro-benzthiazolyliden-(2)]-benzoylaceton:* 0,02 Mol Quartärsalz, 0,02 Mol Acetessigsäureäthylester bzw. Benzoylaceton, 0,02 Mol Triäthylamin und 40 ml Methanol werden 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Versetzen der erkalteten Reaktionslösung mit dem 3—5fachen Volumen Wasser werden die Kristalle abgesaugt und luftgetrocknet. Rohausb.: 60—70%. Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol (Aktivkohle). Schmp. des *Benzthiazolylidenacetessigesters* 108°, hellgelbe Nadeln.

$C_{14}H_{15}NO_3S$ (277,3). Ber. N 5,1, S 11,6. Gef. N 5,1, S 11,7.

Schmp. des *Benzthiazolylidenbenzoylacetons* 176°, hellgelbe Nadeln.

$C_{18}H_{15}NO_2S$ (309,4). Ber. C 69,9, H 4,9, S 10,4.
Gef. C 69,6, H 5,0, S 10,6.

1-Phenyl-3-methyl-4-[3'-methyl-2',3'-dihydro-benzthiazolyliden-(2')]-pyrazolon-(5): 3,4 g (0,02 Mol) Phenylmethylpyrazolon, 6,2 g (0,02 Mol) VIII, 2,0 g (0,02 Mol) Triäthylamin und 50 ml Methanol werden 48 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Absaugen des auf 0° gekühlten gebildeten Kristallisates und Waschen mit Wasser, eiskaltem Methanol und Äther werden 2,8 g Substanz erhalten; aus der Mutterlauge können weitere 0,9 g isoliert werden. Rohausb.: 3,7 g (60%). Gelbe Tafeln vom Schmp. 164° (aus Methanol).

$C_{18}H_{15}N_3OS$ (321,4). Ber. N 13,1. Gef. N 13,2.

Benzthiazolderivate, 6. Mitt.:[1]

2-Azino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazole

Von

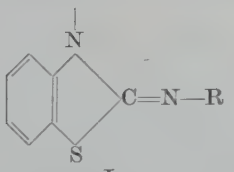
R. Riemschneider, S. Georgi und **P. Nowack**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

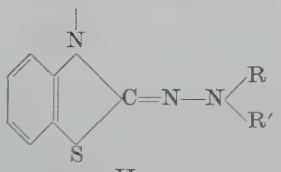
(Eingegangen am 15. April 1960)

Es werden 25 2-Azino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazole beschrieben, die unter Verwendung von 2-Hydrazono-3-methyl-2.3-dihydro-benzthiazol als Ausgangsmaterial synthetisiert worden sind.

Wie in den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe[1] gezeigt worden ist, sind Benzthiazolderivate vom Typ I und II mittels „dequartärisierender



I



II

nucleophiler Substitution" von Benzthiazoliumsalzen leicht zugänglich geworden. I- und II-Derivate, insbesondere solche mit einer gewissen Wasserlöslichkeit, erschienen uns für eine Prüfung auf tuberculostatische Wirksamkeit interessant, da nicht nur wirksame Verbindungen mit der Thiosemicarbazon-Gruppierung III[3], sondern auch der Gruppierung IV bekannt geworden sind. Denken wir an die von *L. Katz*[4] synthetisierten 2-Benzalhydrazin-benzthiazole (V) als Benzthiazolderivate

---

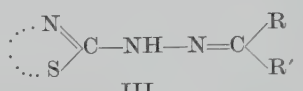
[1] 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 630 (1960); 2. Mitt., Z. Naturforsch. **15b**, 331 (1960).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

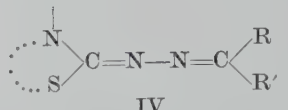
[3] *G. Domagk* und *F. Mietzsch*, Naturwiss. **33**, 315 (1946).

[4] J. Amer. Chem. Soc. **75**, 712 (1953); ebenda **73**, 4007 (1951).

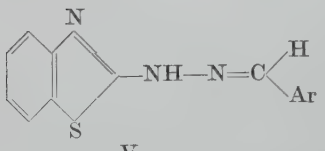
(III entsprechend) sowie die tuberculostatisch wirksamen Thiazolidinderivate VI[5] (IV entsprechend).



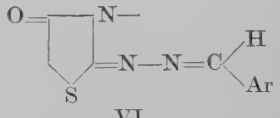
III



IV

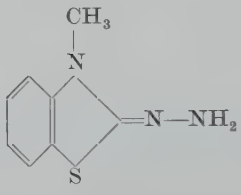


V



VI

Zur Synthese weiterer II-Derivate wurde 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (VII) zunächst mit einer Reihe von Pyridin-carbonyl-



VII

verbindungen und verwandten Heterocyclen zu 2-Azino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazolen umgesetzt:

Mit VII umgesetzte Carbonylverbindung	Azine			
	Summenformel	Schmp. °C	N Ber.	N Gef.
Pyridin-2-aldehyd	$C_{14}H_{12}N_4S$	180	20,9	21,0
Pyridin-3-aldehyd	$C_{14}H_{12}N_4S$	139	20,9	21,1
Pyridin-4-aldehyd	$C_{14}H_{12}N_4S$	160—161	20,9	21,1
6-Methylpyridin-2-aldehyd	$C_{15}H_{14}N_4S$	163	19,8	19,8
Chinolin-2-aldehyd	$C_{18}H_{14}N_4S$	207	17,6	18,0
Furfurol	$C_{13}H_{11}N_3OS$	123	16,3	16,6
Benzil	$C_{22}H_{17}N_3OS$*	215	11,3	11,4
2,2′-Pyridil	$C_{28}H_{22}N_8S_2$**	278	20,9	20,8
6,6′-Dimethyl-2,2′-pyridil	$C_{30}H_{26}N_8S_2$**	253—254	19,9	19,5
2,6-Pyridindialdehyd	$C_{23}H_{19}N_7S_2$**	291—292	21,5	21,4

* Monoazin.
** Diazin.

Um die Wasserlöslichkeit der 2-Azino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazole und damit unter Umständen auch ihre bakteriostatische Wirk-

[5] Zum Beispiel *R. H. Mizzoni* und *P. C. Eisman*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3471 (1958).

samkeit günstig zu beeinflussen, wurde VII mit einigen Monosacchariden umgesetzt. Acetyliert man die in alkoholischer oder alkoholisch-essig-

Mit VII umgesetztes Monosaccharid	Azine			
	Summenformel	Schmp. °C	N Ber.	N Gef.
D(+)Glucose	$C_{14}H_{19}N_3O_5S$	148—149	12,3	12,3
Pentaacetylverbindung	$C_{24}H_{29}N_3O_{10}S$	119—120	7,6	7,9
Glucosazon	$C_{22}H_{24}N_6O_4S_2$	192—194	16,8	16,5
D(+)Mannose	$C_{14}H_{19}N_3O_5S$	210	12,3	12,3
Pentaacetylverbindung	$C_{24}H_{29}N_3O_{10}S$	66	7,6	7,9
D(+)Galaktose	$C_{14}H_{19}N_3O_5S$	184	12,3	12,0
Pentaacetylverbindung	$C_{24}H_{29}N_3O_{10}S$	147	7,9	7,6
Galaktosazon	$C_{22}H_{24}N_6O_4S_2$	265—267	16,8	16,9
D(—)Fructose	$C_{14}H_{19}N_3O_5S$	159—160	12,3	12,2
Pentaacetylverbindung	$C_{24}H_{29}N_3O_{10}S$	156	7,6	7,6
L(+)Arabinose	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	162—163	13,5	13,1
Tetraacetylverbindung	$C_{21}H_{25}N_3O_8S$	108—109	8,8	8,9
Arabosazon	$C_{21}H_{22}N_6O_3S_2$	236—237	17,9	18,1
D(—)Ribose	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	98	13,5	13,9
D(+)Xylose	$C_{13}H_{17}N_3O_4S$	93	14,1	14,0

saurer Lösung dargestellten Azine mittels Acetanhydrid/Pyridin, so lassen sich entsprechende Pentaacetyl-hexoseazine bzw. Tetraacetyl-pentoseazine gewinnen. Dargestellt wurden ferner die Osazone der D(+)Glucose, D(+)Galaktose und L(+)Arabinose.

Experimenteller Teil

Umsetzung von 2-Hydrazono-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol (VII)

a) mit heterocyclischen Aldehyden: 0,01 Mol Aldehyd werden in der Hitze in Methanol, Äthanol oder Essigester zur Sättigung gelöst und eine kaltgesättigte alkohol. Lösung von 0,01 Mol VII unter Rühren zugesetzt (Magnetrührer). Die spontane Umsetzung ist spätestens nach 30 Min. Erhitzen am Rückfluß beendet. Die gelbgefärbten Kristalle der Azine werden nach Erkalten und mehrstdg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeuten liegen bei 70—100%. Die erhaltenen Azine sind in organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwerer, in der Hitze leichter löslich. Zum Umkristallisieren eignen sich bevorzugt Methanol, Äthanol oder Essigester.

b) mit Dicarbonylverbindungen: 0,02 Mol VII werden in Äthanol bzw. Chloroform in der Hitze zur Sättigung gelöst und im Falle der Darstellung des Monoazins mit 0,02 Mol, des Diazins mit 0,01 Mol der Dicarbonylverbindung tropfenweise unter Rühren versetzt. Spätestens nach 90 Min. ist die Reaktion beendet. Man läßt die abgekühlte Lösung 6 Stdn. im Kühlschrank stehen, saugt ab und wäscht mit Methanol und Äther. Die Rohausbeuten liegen zwischen 60 und 100%. Zum Umkristallisieren empfiehlt sich bevorzugt Chloroform.

c) mit Monosacchariden: 0,01 Mol Kohlenhydrat, gelöst in 50—200 ml Alkohol, werden mit 0,01 Mol VII 30—60 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten, manchmal bereits während der Reaktion in der Hitze, beginnt die Abscheidung farbloser Kristalle der Azinoverbindungen. Mehrstdg. Stehen im Kühlschrank zur Vervollständigung der Kristallisation, Absaugen, Waschen mit eiskaltem Methanol und Äther. Die Ausbeuten betragen 50—100%. Zum Umkristallisieren eignen sich Methanol, Dioxan und Essigester.

Acetylierung der Monosaccharidazine

0,01 Mol Azin werden mit 10 g Acetanhydrid und 35—40 ml trockenem Pyridin versetzt und bis zur Homogenisierung kräftig geschüttelt. Nach 24—48stdg. Stehen bei 20° läßt man die Lösung mittels einer Pipette unter kräftigem Turbinieren in ein Becherglas mit Eiswasser eintropfen. Die farblosen, noch schmierigen Kristalle werden scharf abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Methanol bzw. wenig eiskaltem Methanol/Äther (2:1) gewaschen und aus wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle in 60—80% Ausbeute.

Osazone

0,02 Mol der Zuckerkomponente werden je nach den Löslichkeitsverhältnissen der entsprechenden Zucker in 10—20 ml Wasser oder Methanol gelöst und zu einer Lösung von 0,04 Mol VII in 80 ml 5proz. Essigsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2—3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei sich bereits der größte Teil des Osazons abscheidet. Man vervollständigt die Kristallisation durch kurzes Stehen bei 0°, wäscht die gelben Kristalle nach Absaugen mit Wasser, Methanol und Äther. Die Ausbeuten liegen bei 85—95%. Zum Umkristallisieren empfiehlt sich bevorzugt Methanol-Eisessig (3:1).

Kinetische Untersuchung der basenkatalysierten Chalkonbildung

Von

György Sipos, Árpád Furka und **Tamás Széll**

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Szegedin (Ungarn)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1960)

Es wurde die mit Benzaldehyd, 4-Chlor- und 4-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Natriumhydroxyd ablaufende Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenons kinetisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktion reversibel und ferner ihre Teilordnung für alle drei Komponenten 1 ist. Die an dem p-C-Atom zur Aldehydkomponente stehenden elektronenanziehenden Substituenten bewirken Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und beeinflussen die Werte der Gleichgewichtskonstante und der Aktivierungsenergie.

Die basenkatalysierte Chalkonbildung ist kinetisch schon durch mehrere Autoren untersucht worden[1], aber mit der Kinetik der Kondensation der durch eine Nitro- und Hydroxygruppe substituierten Acetophenone mit Aldehyden hat sich noch niemand beschäftigt. Außerdem konnten die erwähnten Autoren hinsichtlich der kinetischen Ordnung nicht zu einheitlichen Ergebnissen kommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenons mit Benzaldehyd sowie mit 4-Chlor- und mit 4-Nitrobenzaldehyd in 25% Wasser enthaltendem Alkohol in Gegenwart von Natriumhydroxyd als Katalysator kinetisch untersucht.

Die Verfasser danken an dieser Stelle der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, dem Or-

[1] *E. K. Nikitin*, J. Gen. Chem. (russ.) **6**, 1278 (1936); *R. P. Bell*, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1637; *K. F. Bonhoeffer* und *W. D. Walters*, Z. physik. Chem. **181 A**, 441 (1938); *E. Coombs* und *D. P. Evans*, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 1295; *E. Schraufstätter* und *S. Deutsch*, Chem. Ber. **81**, 489 (1948); *S. Noyce, W. A. Pryor* und *A. H. Bottini*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1397, 1402 (1955); *D. S. Noyce* und *W. L. Reed*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5539 (1958).

ganisch-chemischen Institut der Universität Szegedin, namentlich Frau *L. K. Láng* und Frau *Bartók G. Bozóki*, für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn *J. Kiszely* für seine wertvolle technische Hilfe.

Ergebnisse und Besprechung*

Aus den Daten von Abb. 1 ergab sich unter Anwendung der *van't Hoff*schen Differentialmethode für die Ketonkomponente der Chalkonbildungsreaktion eine Teilordnung von 1 (0,98).

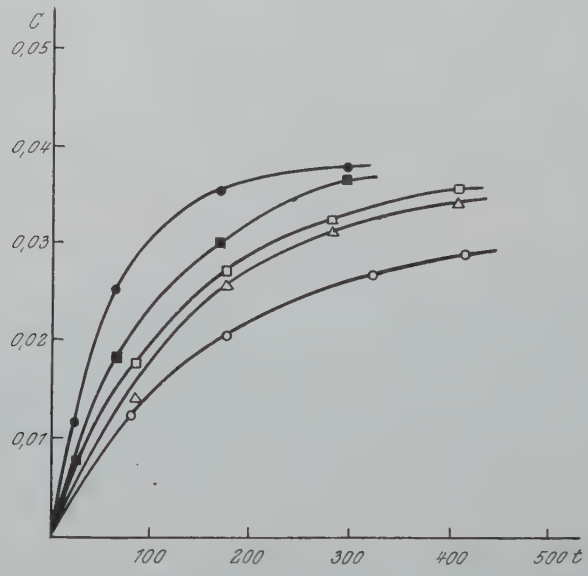


Abb. 1. Einfluß der Ketonkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung

40° C
● a = 0,1620; b_1 = 0,0575; c = 0,36
■ a = 0,1080; b_1 = 0,0575; c = 0,30
□ a = 0,1080; b_1 = 0,0575; c = 0,24
△ a = 0,1620; b_1 = 0,0575; c = 0,24
○ a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24

* Bezeichnungen:

a = 5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon-Anfangskonzentration
b_1 = Benzaldehyd-Anfangskonzentration
b_2 = 4-Chlorbenzaldehyd-Anfangskonzentration
b_3 = 4-Nitro-benzaldehyd-Anfangskonzentration
c = Natriumhydroxyd-Konzentration
C = jeweilige Konzentration der Chalkone
$c' = c - a$
k_1 = Geschwindigkeitskonstante der Chalkonbildungsreaktion
k_2 = Geschwindigkeitskonstante der Chalkonhydrolyse
K = Gleichgewichtskonstante $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$
Co = Chalkon-Anfangskonzentration
t = Zeit

Die Konzentrationen sind in mol · lit^{-1}, die Zeit in Minuten angegeben.

Dieses Ergebnis erhielten wir nur dann, wenn außer der Erhöhung der Ketonkonzentration auch die Alkalikonzentration in gleicher Weise erhöht wurde. Die gleiche Abbildung zeigt, daß — falls die Laugenkonzentration nicht entsprechend der Keton-konzentrationssteigerung erhöht wurde — die Geschwindigkeit der Chalkonbildung abnormal verändert war. Die Ursache hierfür ist zweifellos, daß das Nitrohydroxyketon annähernd äquivalente Mengen Lauge bindet und die katalytische Wirkung nur von der im Überschuß vorhandenen Lauge ausgeübt wird.

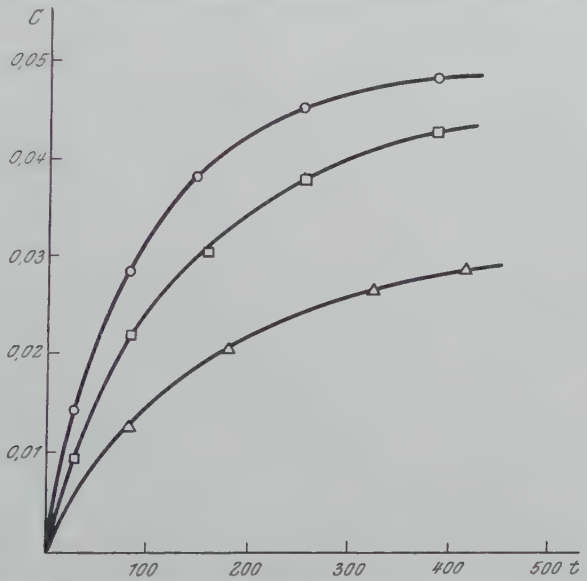


Abb. 2. Der Einfluß der Benzaldehydkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung
40° C ○ a = 0,0541; b_1 = 0,1725; c = 0,24
□ a = 0,0541; b_1 = 0,1150; c = 0,24
△ a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24

Die auf Grund der Änderung der anfänglichen Benzaldehydkonzentration erhaltenen *c-t*-Diagramme (Abb. 2) ergeben nach ähnlicher Wertung für Benzaldehyd ebenfalls eine Teilordnung von 1 (1,1).

Auch die auf Lauge bezogene Teilordnung beträgt — aus den Daten von Abb. 3 berechnet — 1 (1,04). Dieses Ergebnis resultierte, wenn die aus der Einmessung oder Einwägung berechnete Laugenkonzentration mit der Ketonkonzentration verringert wurde. Sonst ergab sich für die Lauge eine Ordnung von 1,44. Bei Anwendung der *van't Hoff*schen Methode für einzelne Kurven erhielten wir für die Chalkonbildungsreaktion eine Bruttoordnung von etwa 2,3 und versuchten daher, die Konstanten auf Grund der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$k = \frac{1}{c' t (a - b)} \ln \frac{b (a - C)}{a (b - C)}, \qquad (1)$$

jedoch zeigten auch die zu den Anfangskonzentrationen gehörenden Konstanten eine hochgradig monotone Veränderung (Tab. 1).

Tabelle 1

40° C; $a = 0{,}0540$; $b = 0{,}0575$; $c = 0{,}24$

t	C	k_1 ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$) aus Gleichung (1)	k_1 ($l^2 \cdot min^{-1}$) aus Gleichung (3)
81,5	0,0126	0,26	0,36
179,5	0,0206	0,24	0,36
326,0	0,0266	0,21	0,35
420,0	0,0287	0,19	0,35

Es zeigte sich, daß die untersuchte Reaktion zu einem Gleichgewicht führt. Die Hydrolyse der Chalkone wurde bereits kinetisch studiert[2].

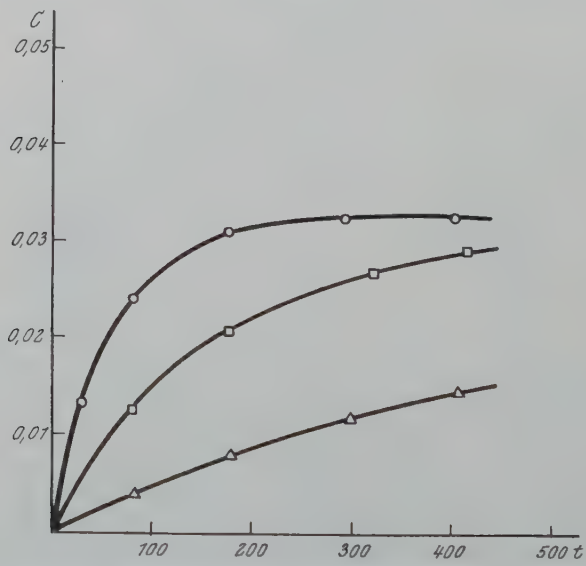


Abb. 3. Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung
40° C ○ a = 0,0541; $b_1 = 0{,}0575$; c = 0,48
□ a = 0,0540; $b_1 = 0{,}0575$; c = 0,24
△ a = 0,0540; $b_1 = 0{,}0575$; c = 0,12

Diese kinetischen Untersuchungen entsprechen auch unseren darauf bezüglichen Beobachtungen. Laut unseren Beobachtungen wird die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion (Hydrolyse) durch Erhöhung der Temperatur und der Laugenkonzentration gesteigert (Abb. 4 und 5).

[2] *E. A. Walker* and *J. R. Young*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 2045.

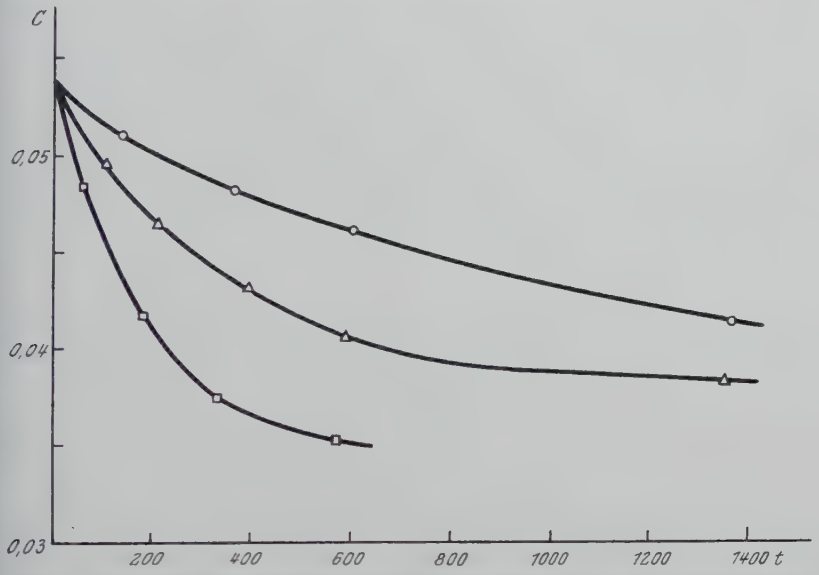


Abb. 4. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5′-Nitro-2′-hydroxychalkonhydrolyse

30° C ○ $C_0 = 0{,}0541$; $c = 0{,}24$
40° C △ $C_0 = 0{,}0540$; $c = 0{,}24$
50° C □ $C_0 = 0{,}0541$; $c = 0{,}24$

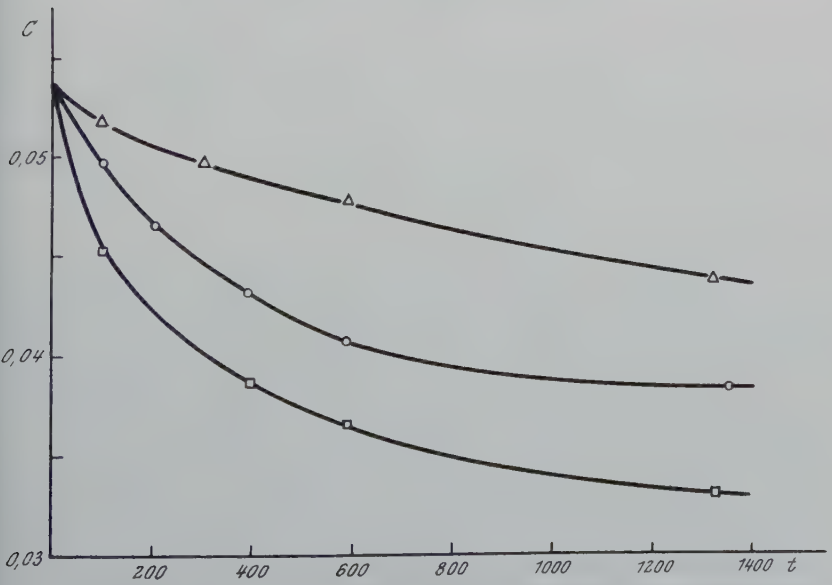


Abb. 5. Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der 5′-Nitro-2′-hydroxychalkonhydrolyse

40° C △ $C_0 = 0{,}0541$; $c = 0\,12$
○ $C_0 = 0{,}0540$; $c = 0{,}24$
□ $C_0 = 0{,}0541$; $c = 0{,}48$

Die annähernden Werte der Gleichgewichtskonstante wurden aus den Daten von Abb. 3 und 5 bestimmt.

$$K = \frac{[\text{Chalkon}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Keton}] \cdot [\text{Aldehyd}]} = 830.$$

Da Wasser in großem Überschuß zugegen ist, setzten wir seine Konzentration für konstant; der Einfachheit halber rechneten wir im weiteren mit $K' = \frac{k}{[\text{H}_2\text{O}]}$.

Auf Grund der gefundenen Ordnungen und der Reversibilität der Reaktion haben wir die Gleichung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion folgendermaßen formuliert:

$$\frac{\mathrm{d}\,C}{\mathrm{d}\,t} = k_1 c' [a - C] [b - C] - k_2 c' C [\text{H}_2\text{O}]. \tag{2}$$

Das Ergebnis der Integration der Gleichung (vorausgesetzt, daß die Wasser- und Laugenkonzentration während der Reaktion konstant bleiben) beträgt:

$$k_1 = \frac{1}{c' t \sqrt{A}} \ln \frac{(2C + B - \sqrt{A})(B + \sqrt{A})}{(2C + B + \sqrt{A})(B - \sqrt{A})}, \tag{3}$$

$$k_2 = \frac{1}{c' t [\text{H}_2\text{O}] \sqrt{A}} \ln \frac{(-2K'C - 1 - \sqrt{A})(-1 + \sqrt{A})}{(2K'C - 1 + \sqrt{A})(-1 - \sqrt{A})}, \tag{4}$$

wo: $A = \left(a + b + \frac{1}{K'}\right)^2 - 4ab$; und $B = -\left(a + b + \frac{1}{K'}\right)$.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen die zu den gleichen Anfangskonzentrationen gehörenden, auf Grund der Gleichung (3) berechneten Konstanten eine gute Übereinstimmung. Mit der Veränderung der anfänglichen Konzentration des Benzaldehyds erfährt der Wert der so berechneten Konstanten keine Veränderung; Änderung der anfänglichen Laugen- und Ketonkonzentration verursacht eine Abweichung von $\pm 0{,}6 \cdot 10^{-1}$. Die Ergebnisse beweisen die Richtigkeit der Annahme der Gleichung (2). Hierauf deutet auch der Umstand hin, daß die k_2-Werte, die wir aus den k_1-Werten auf Grund der Gleichung $k_2 = \frac{k_1}{K}$ errechneten ($0{,}42 \cdot 10^{-3}$), ziemlich gut mit den k_2-Werten vereinbar sind, die wir aus den Daten in Abb. 5 auf Grund der Gleichung (4) errechneten ($0{,}28 \cdot 10^{-3}$).

Auf Grund der Untersuchung der mit 4-Chlorbenzaldehyd sowie mit 4-Nitrobenzaldehyd durchgeführten Kondensation des 5-Nitro-2-hydroxy-

acetophenons (Abb. 6) ist festzustellen, daß die an dem p-C-Atom der Aldehydkomponente eingeführten elektronenanziehenden Substituenten die Geschwindigkeit der Chalkonbildung erhöhen, wie das *E. Coombs* und *D. P. Evans*[1] schon gefunden haben. Erwartungsgemäß ist diese Wirkung im Falle der Nitrogruppen größer. Derartige Substituierung beeinflußt auch die Werte der Gleichgewichtskonstante und die Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie der Reaktion der 5′-Nitro-2′-hydroxy-chalkon-

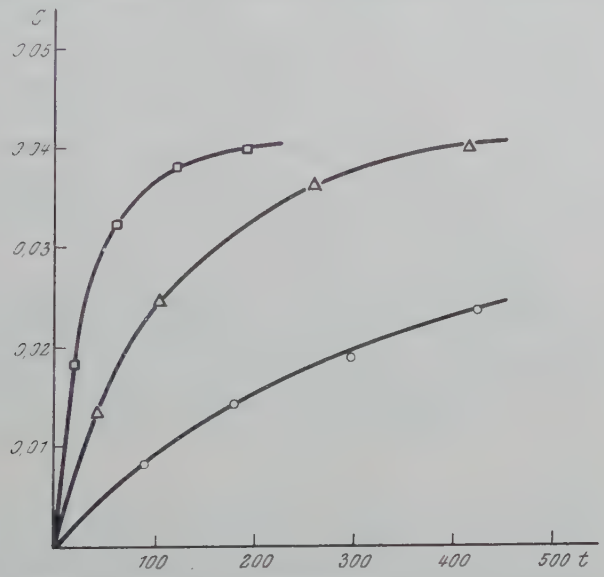


Abb. 6. Der Einfluß der 4-Nitro- und 4-Chlorsubstituenten der Aldehydkomponente auf die Geschwindigkeit der Chalkonbildung

30° C □ $a = 0{,}0540$; $b_2 = 0{,}0542$; $c = 0{,}24$
$a = 0{,}0540$; $b_2 = 0{,}0568$; $c = 0{,}24$
○ $a = 0{,}0540$; $b_1 = 0{,}0575$; $c = 0{,}24$

bildung — nach den Daten in Abb. 7 berechnet — beträgt annähernd 12,6 kcal mol^{-1} · grad^{-1}, während die auf Grund der Daten in Abb. 8 berechnete Aktivierungsenergie des 5′-Nitro-2′-hydroxy-4-chlorchalkons 9,6 kcal mol^{-1} · grad^{-1} beträgt.

Unsere Versuchsergebnisse scheinen in Einklang mit den Resultaten von *Donald S. Noyce*[3] zu stehen.

Der Versuch, das 5′-Nitro-2′-hydroxychalkon anstatt mit dem oben benutzten Natriumhydroxyd mit Piperidin herzustellen, war erfolglos. In wässerigem Medium und bei höheren Temperaturen kam jedoch die Kondensation zustande.

[3] *D. S. Noyce*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1397 und 1402 (1955); **80**, 5539 (1958).

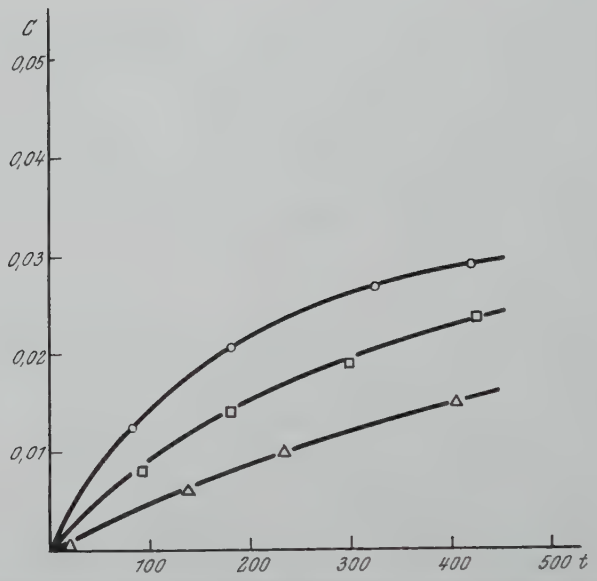


Abb. 7. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5′-Nitro-2′-hydroxy-chalkonbildung

40° C ○ a = 0,0540; b_1 = 0 0575; c = 0,24
30° C □ a = 0,0540; b_1 = 0.0575; c = 0,24
20° C △ a = 0,0540; b_1 = 0,0575; c = 0,24

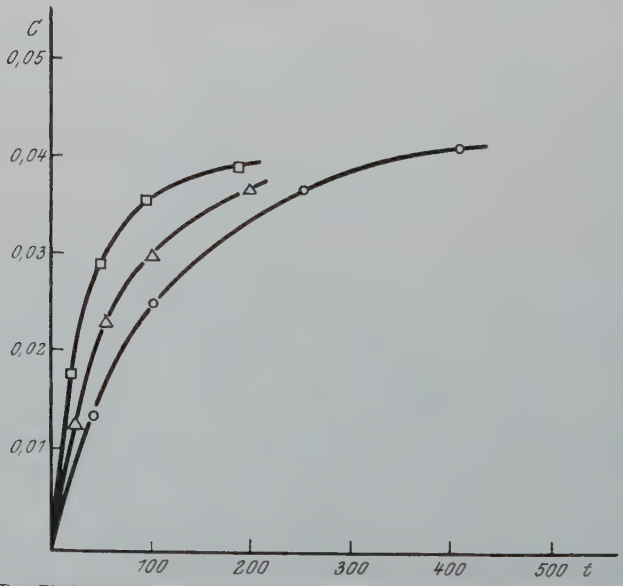


Abb. 8. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der 5′-Nitro-2′-hydroxy--4-chlor-chalkonbildung

50° C □ a = 0,0539; b_2 = 0,0569; c = 0,24
40° C △ a = 0,0540; b_2 = 0,0569; c = 0,24
30° C ○ a = 0,0541; b_2 = 0,0568; c = 0,24

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe

5-Nitro-2-hydroxy-acetophenon. Hergestellt nach *T. Széll*[4]; Schmp. 103 bis 104°*.

$C_8H_7NO_4$ (181,1). Ber. C 53,0, H 3,9, N 7,7. Gef. C 53,5, H 4,0, N 7,8.

Benzaldehyd. Handelspräparat, 2mal destilliert in Stickstoffatmosphäre. Hieraus wurde im Stickstoffstrom mit 96proz. Äthanol eine Lösung von 122 g/l hergestellt und dieselbe in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

4-Chlorbenzaldehyd. Handelspräparat. Zwischen 213 und 215° erneut destilliert. Schmp. 47—48°.

C_7H_5ClO (140,6). Ber. Cl. 25,2. Gef. Cl 25,4.

4-Nitrobenzaldehyd. Handelspräparat, 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 106—107°.

$C_7H_5NO_3$ (151,1). Ber. N 9,3. Gef. N 9,2.

Natriumhydroxyd. Aus einem analytisch reinen Präparat wurden im Stickstoffstrom mit bidestilliertem Wasser drei Lösungen hergestellt: a) 24 g/l, b) 48 g/l, c) 96 g/l, und diese in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Piperidin. Aus einem analytisch reinen Präparat (*Merck*) wurde im Stickstoffstrom eine Lösung von 102,2 g/l bereitet.

Messung

Ein 100 ml fassender Meßkolben wurde mit 5-Nitro-2-hydroxyacetophenon beschickt, dieses mit 50—60 ml Äthanol versetzt und 20 ml Lauge entsprechender Konzentration hinzupipettiert. Nach der Auflösung wurde der Kolben mit einem Höppler-Thermostat temperiert, dann die entsprechende Menge Benzaldehydlösung (von der gleichen Temperatur) hinzupipettiert und der Kolben mit Äthanol — ebenfalls von der gleichen Temperatur — bis zur Marke aufgefüllt. Die Reaktionszeit t wurde von der Zugabe des Benzaldehyds an gerechnet.

Bei der Verwendung von 4-Chlor- und 4-Nitro-benzaldehyd wurden diese zusammen mit dem Keton eingewogen und nach Beifügung von 70 ml Äthanol in den Thermostaten gegeben. Nachdem die Lösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 20 ml gleich warmer Lauge von der Konzentration b) hinzupipettiert und der Kolben bis zur Marke mit gleich warmen Äthanol aufgefüllt. Die Reaktionszeit t wurde von der Zugabe der Lauge an gerechnet.

In entsprechenden Zeitabständen wurden 10 ml Probe in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, der 10 ml Äthanol und 1,5 ml 25proz. Essigsäure enthielt. Unter diesen Verhältnissen bleiben Ketone und Aldehyde gelöst und nur das Chalkon scheidet sich aus. Das Chalkon wurde durch ein gewogenes Glasfilter abfiltriert, mit 2 ml Äthanol, mit 2,5 ml Wasser, zuletzt wieder 2 ml Äthanol gewaschen, bei 70 mm und 100° 45 Min. getrocknet

[4] *T. Széll*, Chem. Ber. **91**, 2609 (1958).

* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

und nach dem Erkalten gewogen. Die Meßergebnisse wurden mit dem experimentell bestimmten Chalkongehalt des Filtrats stets korrigiert.

Analyse der gebildeten Chalkone:

5′-Nitro-2′-hydroxy-chalkon. Schmp. 179—180°.

$C_{15}H_{11}NO_4$ (269,2). Ber. N 5,2. Gef. N 5,5.

5′-Nitro-2′-hydroxy-4-chlor-chalkon. Schmp. 215—216°.

$C_{15}H_{10}ClNO_4$ (302,6). Ber. N 4,6. Gef. N 4,8.

5′-Nitro-2′-hydroxy-4-nitro-chalkon. Schmp. 228—229°.

$C_{15}H_{10}N_2O_6$ (314,2). Ber. N 8,9. Gef. N 9,2.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 3. Mitt.:*

Darstellung von Reinst-Böhmit und -Bayerit im Autoklaven

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Worel** und **H. Krischner**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Über die Reaktion von metallischem Aluminium mit Wasserdampf im Autoklaven wird berichtet. Diese Reaktion wird zur Herstellung reinsten Böhmites verwendet, der gut kristallisiert und physikalisch einheitlich erhalten wird. Dieser Böhmit findet als Standardmaterial für unsere Untersuchungen Verwendung. Herstellungsbedingungen von Bayerit neben Böhmit im Autoklaven werden angegeben. Über die Darstellung eines Reinst-Böhmites aus Bayerit wird berichtet.

Bis vor wenigen Jahren war die Herstellung von Aluminiumhydroxyden aus metallischem Aluminium und Wasser nur dann möglich, wenn das Aluminium vorher aktiviert wurde. In den meisten Fällen geschah dies durch Amalgamieren des metallischen Aluminiums mit Quecksilber oder $HgCl_2$ (vgl. *H. Schmäh*[1]).

Vor einigen Jahren wurde dann eine Methode entwickelt[2], die es gestattet, Aluminiumhydroxyde im Autoklaven direkt aus Aluminium und Wasserdampf herzustellen, ohne das Metall durch eine vorhergehende

---

* 2. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 450 (1960).

[1] *H. Schmäh*, Z. Naturforsch. **1**, 323 (1946).

[2] U. S. Patent 2758011 vom 7. August 1956; Universal Oil Prod. Co., Chicago.

Behandlung aktivieren zu müssen. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$Al + 2\,H_2O \rightarrow AlO(OH) + 3/2\,H_2.$$

Die Tatsache, daß sich aus metallischem Aluminium und Wasserdampf unter gewissen, noch zu besprechenden Voraussetzungen direkt ein Aluminiumhydroxyd bildet, fand für die Herstellung reinster Aluminiumhydroxyde bisher nur wenig Beachtung. Diese Reaktion wurde vielmehr meist von der Seite der Korrosion des Aluminums betrachtet (vgl. *K. Lintner*[3], *E. Nachtigall*[4] sowie *D. Altenpohl*[5]).

Im Verlaufe unserer Arbeiten, die sich mit der Herstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden beschäftigen, wurde die oben angeführte Reaktion näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß das metallische Aluminium in beliebiger Form im Autoklaven mit Wasserdampf zur Reaktion gebracht werden kann. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen ist es möglich, unterschiedliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Darauf soll in den speziellen Kapiteln näher eingegangen werden.

Für unsere Versuche wurden Hochdruckautoklaven stehender Bauart verwendet. Das Reinstaluminium (99,996%) wurde in einen Platintiegel gegeben. Der Autoklav wurde mit einer bestimmten Menge doppelt destillierten Wassers gefüllt, der Platintiegel mit einem Deckel lose bedeckt und dann der Autoklav geschlossen. Die Beheizung des Druckgefäßes erfolgte elektrisch und wurde über einen Fallbügelregler mit Thermoelement gesteuert. Für die Druckanzeige wurden Federmanometer mit verschiedenen Anzeigebereichen verwendet.

Bei Verwendung von Aluminiumblech setzt die Reaktion bei etwa 200° C und dem zugehörigen Sättigungsdampfdruck des Wassers (das ist z. B. für 200° 15,85 at) ein. Die Oberfläche des Aluminiumbleches, das vorher mit Aceton entfettet und gereinigt wurde, wird dabei zuerst matt, dann rauh und verfärbt sich weißlich. Das Blech nimmt in der Dickenausdehnung um 100—150% zu. Es tritt parallel zur Oberfläche eine Schichtung auf. Die Oberfläche des Aluminiumbleches wird dann narbig und zeigt schließlich kraterförmige Vertiefungen. Bei fortschreitender Umsetzung zerfällt das ganze Blech zu einem weißen Pulver, das lose zusammenhängende Schuppen und lange spießige Gebilde enthalten kann. Dabei ist zu bedenken, daß bei genügend langen Reaktionszeiten mit einer 100proz. Ausbeute zu rechnen ist, das entstandene Aluminiumhydroxyd also ein Vielfaches des Aluminiumvolumens einnimmt. So werden z. B. aus 10 g Aluminium 22,2 g Böhmit erhalten. Auch muß

[3] *K. Lintner* und *E. Schmid*, Metallkde. **47**, 267 (1956); Elektrotechn. u. Maschinenbau **72**, 334 (1955).

[4] *E. Nachtigall*, Aluminium Ranshofen **4**/II, 48 (1956); **33**/II, 95 (1957).

[5] *D. Altenpohl*, Aluminium **31**/1, (1955); Metall **9**, 5/6, 164 (1955).

bei der Dimensionierung des Druckgefäßes berücksichtigt werden, daß, wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, Wasserstoff bei der Umsetzung frei wird (auf je 10 g Aluminium 12,4 l H_2).

Für die Herstellung von Böhmit geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man das gereinigte metallische Al mit der berechneten Menge Wasser in den Autoklaven einsetzt. In dem eingangs erwähnten Patent[2] wird die Forderung nach Anwesenheit von flüssigem Wasser im Autoklaven bei der jeweiligen Reaktionstemperatur erhoben. Ein Umsatz von Al zu Böhmit tritt nach unseren Erfahrungen aber auch dann ein, wenn bei einer Reaktionstemperatur von über 200° das Wasser nur dampfförmig vorliegt. Gleichzeitig wurde durch Versuche nachgewiesen, daß der Druck auch geringer sein kann, als es dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei der entsprechenden Umsetzungstemperatur entspricht und dennoch die Reaktion zu Böhmit eintritt. Der Wassergehalt eines unter diesen Bedingungen hergestellten Böhmites liegt gleich hoch wie der eines Böhmites, der, bei sonst gleichen Bedingungen, bei Anwesenheit von flüssigem Wasser entstand. Allerdings nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Drucken, die unter dem Druck des gesättigten Wasserdampfes gelegen sind, etwas ab. Auch zeigt ein so hergestellter Böhmit nicht ganz so scharfe Röntgeninterferenzen wie ein unter gesättigtem Wasserdampf hergestellter.

Bei Verwendung von Aluminiumblech (Dicke: 0,5 mm) als Ausgangsmaterial werden zur Erzielung eines homogenen Böhmitpräparates Reaktionszeiten benötigt, die bei 200° zwischen 8 und 12 Stdn. liegen, bei 300° etwa 3 bis 5 Stdn. betragen. Die Aufheizdauer unseres Autoklaven, die in der angeführten Reaktionszeit nicht inbegriffen ist, betrug bei 300° 45 Min. Bei Verwendung von Aluminiumspänen verkürzen sich die Reaktionszeiten um etwa 30%, bei Verwendung von Aluminiumwürfeln (5 mm Kantenlänge) werden entsprechend längere Reaktionszeiten benötigt. Bei Verwendung von Aluminiumspänen verschieben sich die zur Erzielung eines homogenen Präparates für Aluminiumblech angegebenen Reaktionsbedingungen etwas.

In nachfolgender Tab. 1 sind einige charakteristische Bedingungen angegeben, bei denen gut kristallisierter Böhmit erhalten wurde.

Tabelle 1. Herstellung von Böhmit aus Al und H_2O

Temp. °C	Druck at	Rkt.-Zeit Stdn.	Bemerkungen
200	15	12	
250	40	10	
250	15	12	Ungesättigter Wasserdampf
300	87	4	
300	20	8	Ungesättigter Wasserdampf
350	100	8	Ungesättigter Wasserdampf

Zur Veranschaulichung dieser Bildungsbedingungen von Böhmit wird in Abb. 1 ein Diagramm gezeigt, das von *G. Ervin* und *E. Osborne*[6] aufgestellt wurde. Diese gingen bei ihren Versuchen nicht von metallischem Al aus, sondern behandelten Proben von Aluminiumhydroxyd-Gelen und Gamma-Aluminiumoxyden unter verschiedenen Wasserdampfdruck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven. Die mit oder ohne Zusatz von Impfkristallen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden dann untersucht, wobei in vielen Fällen nur die Tendenz einer Umwandlung festgestellt werden konnte. Die meisten Versuche wurden allerdings bei sehr hohen Drucken ausgeführt, so daß im Bereich niedriger Drucke die Grenzen nicht sehr genau erhalten wurden.

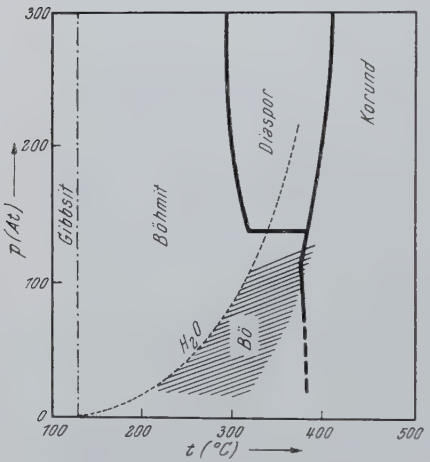


Abb. 1. Entstehungsgebiet von Böhmit im Zustandsdiagramm nach *G. Ervin* und *E. Osborne*

In dieses Diagramm haben wir das Gebiet, in dem bei unseren Versuchen reiner und gut kristallisierter Böhmit erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Aus apparativen Gründen wurden bei uns links von der im Bild eingezeichneten Wasserdampfkurve keine Versuche durchgeführt.

Der bei unseren Versuchen erhaltene Böhmit wies scharfe Röntgeninterferenzen auf, die mit den in der ASTM-Kartei angegebenen Werten übereinstimmen. Der Wassergehalt lag zwischen 0,99—1,03 Mol H_2O/Al_2O_3, entsprach also dem theoretisch geforderten Wert. Demgegenüber weisen anders hergestellte Böhmitpräparate oft stark abweichende Wassergehalte auf. Die pyknometrisch gemessene Dichte lag an der oberen Grenze der in der Literatur (3,06) angegebenen Werte. Die Reinheit des erhaltenen Produktes war sehr groß.

Bei Verwendung feiner Aluminiumspäne wurde die Reaktionstemperatur merklich herabgesetzt. Dadurch konnte schon bei Temperaturen um 100° Aluminium mit Wasser zur Reaktion gebracht werden, wobei ein Gemisch von Bayerit und Böhmit erhalten wurde. Die Entstehung eines Al-Trihydroxydes bei dieser Temperatur steht in Übereinstimmung mit dem abgebildeten Diagramm. Während der Reaktion, die bis zu 100 Stdn. dauerte, wurde das Reaktionsgemisch heftig gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das nicht umgesetzte Al abgetrennt

[6] *G. Ervin jr.* und *E. F. Osborne*, J. Geol. **59**, 381 (1950).

und das Oxydgemisch untersucht. Der entstandene Bayerit zeigte dieselbe kegelförmige Gestalt wie der Reinst-Bayerit, der aus Aluminiumäthylat hergestellt wurde (vgl. 2. Mitt.), ist aber grobteiliger, u. zw. über 10 000 Å (Abb. 2).

Da aber kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte, ist es zweckmäßiger, Bayerit nach einem der früher erwähnten Verfahren herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit, gut kristallisierten Böhmit zu erhalten, besteht darin, daß man beliebige Aluminium-trihydroxyde oder -Hydroxydgele bei erhöhter Temperatur im Autoklaven behandelt (vgl. *R. Fricke*[7] und *A. Laubengayer*[8]). Auf diese Weise kann nicht nur in dem in Abb. 1 schraffierten Gebiet, sondern im gesamten von *G. Ervin* und *E. Osborne* gezeichneten Böhmitgebiet ein gut kristallisierter Böhmit erhalten werden. Der Kristallisationsgrad dieser Produkte, gemessen an der Schärfe der Röntgeninterferenzen, nimmt mit Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Behandlungsdauer zu. Um für unsere Arbeiten physikalisch einheitliche Reinst-Böhmite als Vergleichsmaterial zu bekommen, wurden bestimmte Kornfraktionen (Kegelfraktion; Feinanteil $< 1\ \mu$; [Agglomerate]) eines Äthylat-Bayerites bei Temperaturen zwischen 200 und 300° unter dem Druck des gesättigten Wasserdampfes behandelt. Über die Untersuchungen sowie den thermischen Abbau dieser Präparate wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

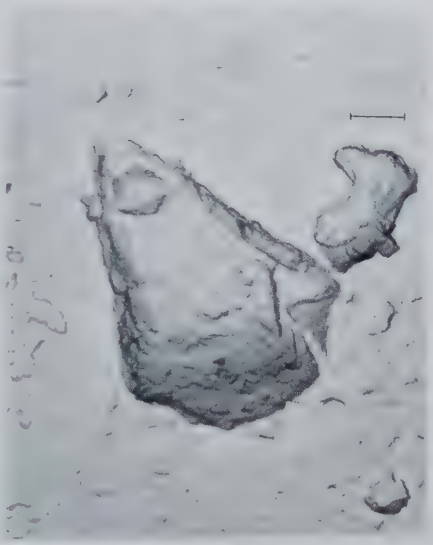


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Autoklaven-Bayerit (7200fach)

[7] *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxydhydrate (1937), in *P. Walden*, Hdb. allg. Chemie IX.

[8] *A. W. Laubengayer* und *H. R. Engle*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1210 (1939); *A. W. Laubengayer* und *R. S. Weisz*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247 (1943).

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 4. Mitt.:*

Beschreibung zweier neuer Aluminiumoxydformen, die bei hydrothermaler Zersetzung von metallischem Aluminium gefunden wurden

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Krischner**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Bei der hydrothermalen Zersetzung von metallischem Al wurden im Bereiche des ungesättigten Wasserdampfes zwei bisher unbekannte Aluminiumoxyd-formen gefunden. Bei niedrigeren Drucken bildet sich ein Gamma-Oxyd, das als *Autoklaven-Gamma* bezeichnet wird. Bei Drucken von 50—200 at erhielten wir ein gut kristallisiertes Produkt, das die Bezeichnung *Al_2O_3-Form K I* erhielt. Beim Erhitzen an der Luft entsteht daraus bei etwa 600° eine $\varkappa$-Al_2O_3-ähnliche Form.

Autoklaven-Gamma

Im Verlaufe unserer hydrothermalen Versuche wurde im Gebiet des ungesättigten Wasserdampfes ein Gamma-Aluminiumoxyd gefunden, das von uns als Autoklaven-Gamma bezeichnet wird. Das Röntgendiagramm weist Ähnlichkeiten mit den Gammaformen η- bzw. χ-Al_2O_3 auf (vgl. *A. S. Russel*[1]), doch konnte die Ausbildung einer entsprechenden Hochtemperaturform nicht beobachtet werden. Oberhalb von etwa 700° wurde beim Erhitzen an der Luft ein direkter Übergang in α-Aluminiumoxyd festgestellt.

* 3. Mitt., Mh. Chem. **91**, 653 (1960).

[1] *A. S. Russel*, Alumina Properties, Technical Paper 10, ALCOA 1953.

Autoklaven-Gamma bildet sich bei der Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven. Bei sehr kurzer Reaktionsdauer konnte es im gesamten untersuchten Gebiet (200—500°, 15—300 at) rechts von der Wasserdampfdruckkurve erhalten werden, doch war es zwischen 400 und 500° bei Drucken bis zu 100 at am längsten beständig. Bei den meisten Präparaten waren noch andere Aluminiumoxyd-formen beigemengt, die sich bei längerer Versuchsdauer vermehrten. Autoklaven-Gamma kann also nicht als stabile Form im Zustandsdiagramm angesprochen werden.

In Tab. 1 sind einige Reaktionen zusammengefaßt, bei denen Autoklaven-Gamma erhalten wurde. Die vorhandenen Nebenbestandteile sind an zweiter Stelle angeführt, geringe Beimengungen sind in Klammer gesetzt. Als Reaktionsgefäß diente ein 1-l-Autoklav, in dem die zur Erreichung des geforderten Wasserdampfdruckes erforderliche Menge destillierten Wassers eingefüllt war. Die Beheizung erfolgte elektrisch, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 40—60 Min. Die angeführte Reaktionsdauer wurde stets vom Erreichen der gewünschten Temperatur bis zum Ausschalten der Heizung gerechnet. Als Ausgangsmaterial wurden Aluminiumspäne (99,996%) verwendet, die sich in einem Platintiegel befanden.

Tabelle 1. Herstellung von Autoklaven-Gamma aus Aluminiumspänen

Temp. °C	Druck at	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
220	18	33	Gamma* + Böhmit
360	30	60	Gamma + Böhmit + Alpha
395	30	4	Gamma + (Böhmit)
400	15	72	Gamma + Al
400	65	9	Gamma + Böhmit + Alpha
420	15	10	Gamma + Al + (Böhmit)
420	270	¼	Gamma
430	120	1	Gamma
450	16	48	Gamma + (Böhmit)
450	35	80	Gamma + (Alpha)
480	40	44	Gamma + Alpha
480	80	20	Alpha + Gamma
500	30	9	Gamma
500	65	9	Gamma + Alpha + (Böhmit)

* Unter Gamma ist in dieser Tabelle immer Autoklaven-Gamma zu verstehen.

Das Autoklaven-Gamma zeigt ein diffuses Röntgendiagramm, das Ähnlichkeit mit η- bzw. χ-Al_2O_3 aufweist. Es wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mit Ni gefilterter Cu-Strahlung hergestellt, deren Auswertung in Tab. 2 wiedergegeben ist. Zum Vergleich wurden daneben die Werte für η- und χ-Al_2O_3 angegeben, wie sie in der ASTM-Kartei registriert sind.

Das Autoklaven-Gamma kann ebenso wie η- und χ-Al_2O_3 kubisch indiziert werden, wenn die Gitterkonstante mit 7,955 Å angenommen wird. Für η-Al_2O_3 wurde a mit 7,94 Å, für χ-Al_2O_3 mit 7,95 Å bestimmt (*H. C. Stumpf* und *A. Russel*[2]).

Tabelle 2. Röntgeninterferenzen von Autoklaven-Gamma, η- und χ-Al_2O_3

Autoklaven-Gamma		η-Al_2O_3		χ-Al_2O_3	
d Å	I/I_1	d Å	I/I_1	d Å	I/I_1
4,6	3	4,6	2	4,8	1
3,25	1				
2,8	1	2,8	1		
2,4	8	2,4	6	2,4	5
2,3	1	2,29	1	2,29	1
2,13	4			2,13	2
1,99	1	1,99	8	2,00	1
1,60	1				
1,56	1				
1,53	1	1,53	1	1,54	1
1,41	10	1,41	10	1,40	10

Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, zeigen die drei hier angeführten Tieftemperatur-Gamma-Formen eine starke Linie bei 1,40—1,41 Å, die für alle Gamma-Aluminiumoxyde charakteristisch ist (vgl. *G. Ervin*[3]).

Aus dem Glühverlust wurde der Wassergehalt mit 0,21 Mol Wasser pro Mol Al_2O_3 bestimmt. Dieser Wassergehalt entspricht dem eines Tieftemperatur-Gammaoxydes (vgl. *O. Glemser*[4]).

Es wurde eine Erhitzungsreihe an der Luft durchgeführt, bei der die Temperatur alle 12 Stdn. um 20° gesteigert wurde. Beim Erhitzen waren in den *Debye-Scherrer*-Aufnahmen im Bereich zwischen 100 und 760° keine Änderungen feststellbar. Oberhalb dieser Temperatur konnten die ersten Interferenzen des α-Al_2O_3 nachgewiesen werden. Dieser direkte Übergang von Autoklaven-Gamma zu Korund ist bemerkenswert, da alle anderen bekannten Tieftemperatur-Gamma-Formen über eine Hochtemperaturform in Alpha-Aluminiumoxyd übergehen. So entsteht aus η-Al_2O_3 die ϑ-Form, aus χ-Al_2O_3 ein $\varkappa$-Aluminiumoxyd. Um festzustellen, ob auch nach langem Erhitzen auf höhere Temperaturen keine Hochtemperaturformen entstehen, wurden verschiedene Proben von Autoklaven-Gamma einer Langzeiterhitzung unterworfen. Nach 14täg. Erhitzen auf 500, 600, 700 und 800° war im Röntgendiagramm keine Änderung

[2] *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome* und *C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950).

[3] *G. Ervin*, Acta Cryst. **5**, 105 (1952).

[4] *O. Glemser* und *G. Rieck*, Angew. Chem. **68**, 182 (1956).

festzustellen, außer daß bei den höheren Temperaturen der Alpha-Aluminiumoxydanteil zugenommen hatte.

Die Dichte des Autoklaven-Gamma wurde im Vakuumpyknometer mit Petroleumfüllung mit 3.4—3.5 g/ccm bestimmt. Von *R. Fricke*[5] wurde die Dichte verschiedener durch Entwässerung von Aluminiumhydroxyden hergestellter Gamma-Oxyde zwischen 3.3 und 3.65 g/ccm ermittelt; die Werte für Autoklaven-Gamma liegen also zwischen diesen Grenzen.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Autoklaven-Gamma ist in Abb. 1 zu sehen. Die Aufnahme konnte ohne Hülle durchgeführt werden, da sich das feine Material als elektronentransparent erwies. Aus dieser Aufnahme kann auf den schlechten Ordnungszustand des Gitters geschlossen werden.

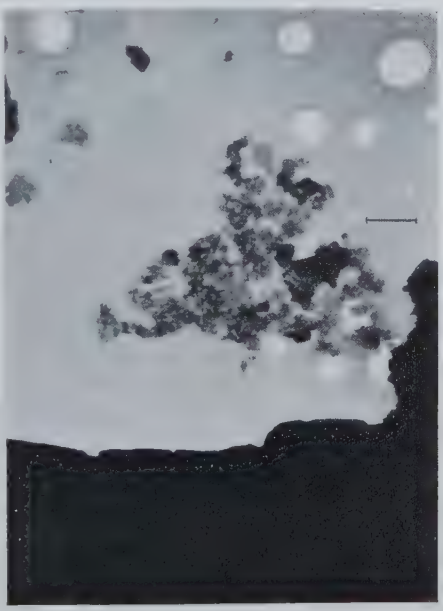


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Autoklaven-Gamma (6700fach)

Für den Bildungsmechanismus des Autoklaven-Gamma kommen nach unserer Meinung zwei Wege in Betracht. Die direkte Bildung dieser oxydischen Form aus metallischem Al stünde mit allen von uns durchgeführten Versuchen im Einklang. Danach müßte man annehmen, daß sich unter bestimmten Bedingungen auf dem kubischen Al eine ebenfalls kubische Oxydschicht von Autoklaven-Gamma ausbildet, die bei kurzer Reaktionsdauer erfaßt wird, bevor sie sich in diejenige Phase weiter umwandeln kann, welche unter den jeweils betrachteten Bedingungen die stabilste ist. Im Bereiche des gesättigten Wasserdampfes, wo die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, ist es schwierig, diese Gamma-Form zu fassen. Dagegen wird sie im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit leicht erhalten. Auch bei der Oxydation von metallischem Al an der Luft werden Gamma-Oxyde erhalten. *H. König*[6] bestimmte die Gitter-

[5] *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxydhydrate; Akad. Verlagsges. Leipzig, 1937.

[6] *H. König*, Naturwiss. **35**, 92 (1948).

konstanten dieser Oxyde zwischen 7,73 bis 8,06 Å. *A. Steinheil*[7] identifizierte ein Gamma-Aluminiumoxyd, das sich bei der Oxydation von metallischem Al bei Zimmertemp. an der Luft bildet. Er nannte es ε-Al_2O_3 und bestimmte die Gitterkonstante mit 5,35 Å. Bei höherer Temperatur erhielt *Steinheil* ein Gamma-Aluminiumoxyd mit einer Gitterkonstante von 7,77 Å. Es wäre also naheliegend, in Analogie zu diesen Beobachtungen anzunehmen, daß sich bei der hydrothermalen Umsetzung von metallischem Al in allen Fällen zunächst Autoklaven-Gamma bildet, welches sich dann in die jeweils stabilste Phase umwandelt.

Andererseits könnte man sich die Bildung des Autoklaven-Gamma aber auch durch Entwässerungsvorgänge eines frisch gebildeten Hydroxydes erklären. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben jedoch, daß bei der Entwässerung bekannter Aluminiumhydroxyde und -Trihydroxyde unter Druck kein Autoklaven-Gamma erhalten wurde. Auch beim Einsatz amorpher Produkte wurden stets andere Gamma-Formen gefunden. Über diese Versuche soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher gesprochen werden.

Wir nehmen daher an, daß unter hydrothermalen Bedingungen auf metallischem Al zunächst in allen Fällen Autoklaven-Gamma gebildet wird, das sich dann in die jeweils stabilste Form umwandelt.

Allen Gamma-Oxyden ist, wie bekannt, ein starker Röntgenreflex bei 1,39—1,41 Å gemeinsam. Dieser Reflex, der dem Ionenradius des Sauerstoffs entspricht, wird von *G. Ervin*[3] als die (440) Linie einer Spinelleinheitszelle angesehen. Da alle Ebenen, die diesen Reflex bewirken, durch die Zentren aller Sauerstoffionen und die möglichen Kationenplätze in kubisch dichtester Kugelpackung gehen, wird geschlossen, daß alle *Haber*schen Gamma-Oxyde die Sauerstoffionen in nahezu kubisch dichtester Kugelpackung haben und daß sich die Aluminiumionen in den Zwischenräumen befinden. Nach Ansicht von *Ervin* ordnen sich zunächst die Sauerstoffionen in kubisch dichtester Kugelpackung an, während die Aluminiumionen noch größtenteils willkürlich verteilt sind. Das kann auch als Grund dafür angesehen werden, daß es viele verschiedene Gamma-Formen gibt, da bei den hier betrachteten Temperaturen die Diffusion der Aluminiumionen sehr langsam vor sich geht. Die verschiedenen Gamma-Formen unterscheiden sich demnach also nur durch unterschiedliche Kationenanordnungen voneinander.

Al_2O_3-Form K I

Bei hydrothermalen Zersetzungsreaktionen von metallischem Al und einigen Aluminiumhydroxyden erhielten wir im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes bei Drucken von über 50 at ein Aluminiumoxyd, das nachstehend näher beschrieben werden soll. Dieses Aluminiumoxyd, das

[7] *A. Steinheil*, Ann. Phys. **19**, 465 (1934).

ein scharfes linienreiches Röntgendiagramm liefert, erhielt von uns die Bezeichnung Al_2O_3-Form K I.

Geht man bei der Bildung der Al_2O_3-Form K I von metallischem Al aus, so sind in den meisten Fällen noch wechselnde Mengen anderer Aluminiumoxyde beigemengt. Diese Beimengungen dürften sich während der Aufheizperiode gebildet haben. Einige Male gelang es, diese Form K I röntgenrein zu erhalten, doch wurde bei Wiederholung der Versuche meist eine geringe Beimengung eines anderen Oxydes festgestellt. Die Herstellung der Al_2O_3-Form K I aus anderen Aluminiumhydroxyden wurde bei uns bisher nur durch einige Versuche nachgewiesen. Die besten Resultate erzielten wir bei Einsatz von röntgenamorphem Aluminiumhydroxyd, das durch Aktivierung von metallischem Al mittels $HgCl_2$ erhalten wurde. Nach 50stdg. Behandlungsdauer bei 450—470° und Wasserdampfdrucken von 50 bis 60 at konnte daraus die Al_2O_3-Form K I erhalten werden.

In der Tab. 3 sind einige charakteristische Reaktionen angeführt, bei denen, ausgehend von metallischem Al, die Al_2O_3-Form K I erhalten wurde. Die apparativen Bedingungen waren gleich wie sie am Anfang dieser Mitteilung bei Autoklaven-Gamma beschrieben wurden.

Tabelle 3. Bildungsbedingungen der Al_2O_3-Form K I aus Aluminiumspänen und Wasserdampf

Temp. °C	Druck at	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
410	80	32	K I + Alpha + (Böhmit)
410	120	70	K I + (Alpha)
420	300	1	K I + Alpha
430	300	7	Alpha + K I
430	275	5	K I + Alpha
440	140	10	Böhmit + K I
440	140	40	K I + Alpha
440	140	87	K I + ((Alpha))
450	200	34	K I + Alpha
490	200	34	Alpha + K I

Um bei der Herstellung der Form K I befriedigende Ergebnisse zu erhalten, müssen die angegebenen Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Präparation des Ausgangsmaterials zu legen. Bei unseren Versuchen wurden sehr feine, frisch bereitete Reinstaluminiumspäne verwendet. Bei etwas gröberem Material wurden abweichende Ergebnisse erhalten. Bei der Behandlung von Bayerit im Autoklaven reagierte Äthylat-Bayerit (vgl. Mitt. 2) anders als ein Bayerit nach *H. Schmäh*[8], obwohl sich diese Produkte röntgenographisch nicht unterschieden.

[8] *H. Schmäh*, Z. Naturforsch. **1**, 323 (1946).

Zur genauen röntgenographischen Untersuchung wurden Präparate der Al_2O_3-Form K I, hergestellt aus Aluminiumspänen, verwendet. Es wurden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Aufnahmen mit kristallreflektierter monochromatischer Cu-Kα_1-Strahlung hergestellt. Die Kopie einer solchen Aufnahme, die unter 45° (asym. vorw. Subtr. Stlg.) aufgenommen wurde, ist in Abb. 2 wiedergegeben. In der Mitte ist ein stabiles α-Aluminiumoxyd als Vergleichsaufnahme abgebildet.

Als dritte Substanz ist die Abbauform von K I zu sehen, die bei der thermischen Entwässerung bei 660° erhalten wurde.

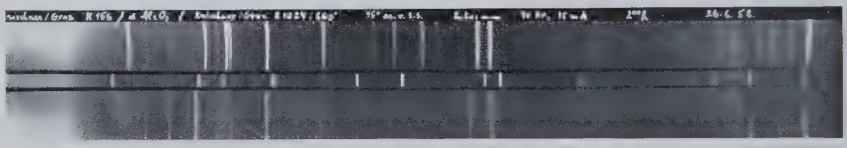


Abb. 2. Röntgendiagramm der Al_2O_3-Form K I, von α-Al_2O_3 und von der Abbauform von K I

In der Tab. 4 ist die Auswertung dieser Röntgenaufnahme der Al_2O_3-Form K I zusammengefaßt. Die angegebenen Intensitäten wurden geschätzt, wobei die stärkste Linie als 10 angenommen wurde. Die Al_2O_3-Form K I läßt sich rhombisch indizieren, wenn die Achsen wie folgt angenommen werden: $a = 8{,}737$ Å, $b = 9{,}668$ Å, $c = 5{,}5814$ Å.

Tabelle 4. Röntgeninterferenzen der Al_2O_3-Form K I

d Å	I/I_1	h k l	d Å	I/I_1	h k l
4,826	1	0 2 0	1,328	2	2 6 2
4,373	7	2 0 0	1,292	1	6 0 2
4.226	2	1 2 0	1,281	2	2 7 1
3,240	8	2 2 0	1,264	1	5 1 3
2,792	3	3 1 0	1,248	2	3 1 4
2,496	8	3 2 0	1,216	2	0 6 3
2,413	3	0 4 0	1,210	1	7 1 1
2,353	9	2 0 2	1,197	2	1 8 0
2,326	8	1 4 0	1,176	1	4 0 4
2,187	2	4 0 0	1,163	2	2 4 4
2,114	10	2 2 2	1,116	2	6 2 3 / 3 4 4
1,862	8	0 0 3	1,110	1	0 1 5
1,721	1	4 0 2	1,095	1	2 5 4
1,682	4	2 5 1	1,073	1	6 5 2
1,645	1	5 1 1	1,057	2	4 4 4
1,621	5	4 2 2	1,055	1	2 2 5
1,549	6	3 1 3	1,042	1	3 0 5
1,511	3	2 3 3	1,036	1	3 7 3
1,457	1	6 0 0	1,030	1	7 1 3
1,417	9	4 0 3	1,024	3	2 9 1
1,394	10	3 5 2	1,019	1	3 2 5
			1,008	2	6 0 4
			0,994	4	5 4 4

Der Wassergehalt dieser Form wurde aus dem Glühverlust mit 0.16—0.20 Molen Wasser pro Mol Al_2O_3 bestimmt. Er liegt also etwa in der Größenordnung des Wassergehaltes der Tieftemperatur-Gamma-Formen der Aluminiumoxyde.

Bei der Erhitzung an der Luft, die mit einer Temperatursteigerung von 20° pro 12 Stdn. durchgeführt wurde, konnte oberhalb von 560° eine Umwandlung beobachtet werden. Bei 640° war das neue Gitter durchgebildet, das eine große Ähnlichkeit mit dem in der ASTM-Kartei für $\varkappa$-Al_2O_3 angegebenen Gitter aufwies. Es wurden Aufnahmen mit kristallreflektierter, monochromatischer Cu $K\alpha_1$-Strahlung angefertigt. Die bestimmten Netzebenenabstände sind in Tab. 5 neben den ASTM-Werten für $\varkappa$-Al_2O_3 angegeben.

Tabelle 5. Röntgeninterferenzen des Abbauproduktes der Al_2O_3-Form K I im Vergleich mit den in der ASTM-Kartei angegebenen Werten für $\varkappa$-Al_2O_3

Abbauform der Al_2O_3-Form K I		ASTM-Werte für $\varkappa$-Al_2O_3	
d Å	I/I_1	d Å	I/I_1
6,023	10	6,2	20
4,437	20	4,52	10
		4,2	5
3,041	40	3,06	40
2,972	5	2,81	60
2,795	80	2,72	10
2,569	100	2,59	80
2,413	10	2,43	20
2,322	30	2,34	40
2,233	5	2,28	5
2,161	5	2,18	5
2,116	100	2,13	80
2,056	20	2,07	20
		2,00	40
		1,96	10
1,875	50	1,88	60
1,832	10	1,84	20
1,638	30	1,76	10
		1,65	60
		1,55	5
1,451	10	1,50	20
		1,46	20
1,435	90	1,44	80
1,392	80 dff.	1,40	100
1,340	5	1,35	20
1,311	5	1,31	20
1,266	5	1,27	20

Die hier beschriebene Abbauform von K I ist bis 860° beständig. Bei 880° treten die ersten Linien von α-Al_2O_3 auf, bei 920° ist nur noch

α-Aluminiumoxyd nachweisbar. Der Übergang zu α-Aluminiumoxyd tritt also bei relativ tiefen Temperaturen ein, jedenfalls tiefer als es für den Übergang von $\varkappa \rightarrow \alpha$ von anderen Autoren angegeben wurde. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß wir es mit äußerst reinen Produkten zu tun haben, während sonst meist mit Alkali verunreinigte Präparate Verwendung fanden. Durch die Verwendung alkalifreier Präparate wird hier, wie in einer späteren Mitteilung näher ausgeführt wird, die Übergangstemperatur zu α-Aluminiumoxyd merklich herabgesetzt.

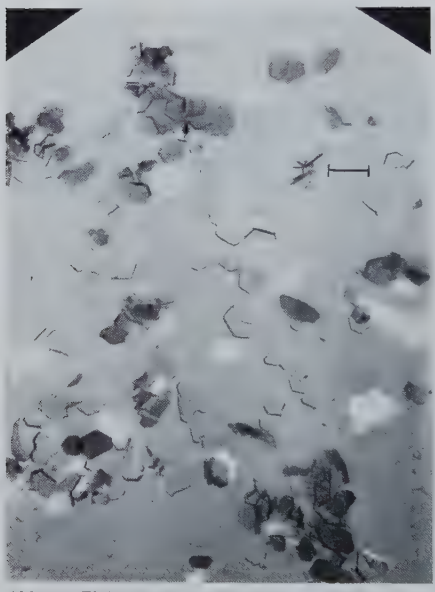


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Al_2O_3-Form K I (Vergr. 5400fach)

Die Al_2O_3-Form K I erwies sich als äußerst beständig. Eine Lösung konnte nur nach längerer Behandlung mit heißer Schwefelsäure oder heißer Flußsäure erreicht werden. Bei mehrtägiger Reaktion mit Wasserdampf unter Druck (300°, 87 at, das ist im Zustandsgebiet des Böhmits), konnte eine geringe Böhmitbildung beobachtet werden, die sich bei längerer Dauer verstärkte.

Die in Abb. 3 wiedergegebene elektronenmikroskopische Aufnahme wurde nach Bedampfen mit Kohlenstoff und nachträglichem Herauslösen des Aluminiumoxydes mit heißer Schwefelsäure durchgeführt. Die Al_2O_3-Form K I bildet sechseckige Plättchen, wie sie sonst bei Korund beobachtet werden. Doch ist Korund schwerer löslich als die Form K I, wodurch auch elektronenmikroskopisch eine Unterscheidung möglich ist.

Die Einordnung der Al_2O_3-Form K I bereitet Schwierigkeiten, da sie nicht in das bisher bekannte Schema der Aluminiumoxyde paßt. Nach *F. Haber*[9] ist sie zu der Gamma-Reihe der Aluminiumoxyde zu rechnen, da sie bei der Erhitzung in α-Aluminiumoxyd übergeht. Da die Form K I eine Hochtemperatur-Gamma-Form bilden kann, wäre es naheliegend, sie zu den Tieftemperatur-Gamma-Formen zu zählen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß alle Tieftemperatur-Gamma-Formen äußerst diffuse Röntgendiagramme liefern, während die Al_2O_3-Form K I scharfe

[9] *F. Haber*, Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

Röntgeninterferenzen zeigt. Auch läßt sich das Gitter der Form K I nicht in Übereinstimmung bringen mit dem Strukturmodell der γ-Aluminiumoxyde nach *G. Ervin*[3].

Es wäre eher zu vertreten, diese Al_2O_3-Form K I in Analogie zu den Eisenhydroxyden als β-Aluminiumhydroxyd anzusprechen. Betrachten wir in diesem Zusammenhang die Strukturen der Aluminiumhydroxyde neben denen der Eisenhydroxyde, so können gewisse Analogien festgestellt werden. In der Tab. 6 sind einige Daten dieser Hydroxyde nebeneinander angeführt.

Tabelle 6. Vergleich der Aluminiumhydroxyde mit den Eisenhydroxyden

α-FeO(OH)	Goethit	Rhomb., $a = 4{,}64$ Å, $b = 10{,}01$ Å, $c = 3{,}04$ Å.
α-AlO(OH)	Diaspor	Rhomb., $a = 4{,}40$ Å, $b = 9{,}39$ Å, $c = 2{,}84$ Å.
γ-FeO(OH)	Lepidokrokit	Rhomb., $a = 3{,}87$ Å, $b = 12{,}40$ Å, $c = 3{,}06$ Å.
γ-AlO(OH)	Böhmit	Rhomb., $a = 2{,}86$ Å, $b = 12{,}24$ Å, $c = 3{,}69$ Å.
β-FeO(OH)		Rhomb., $a = 10{,}56$ Å, $b = 10{,}24$ Å, $c = 3{,}03$ Å.
β-AlO(OH)?	Al_2O_3-Form K I	Rhomb., $a = 8{,}73$ Å, $b = 9{,}66$ Å, $c = 5{,}58$ Å.

Die angegebenen Werte stammen aus *R. Glocker*[10].
Der Wert für γ-AlO(OH)-Böhmit stammt von *P. Reichhertz*[11].

Wenn auf diese Weise auch eine Einordnung in ein bekanntes System möglich erscheint, so ist doch darauf hinzuweisen, daß der Wassergehalt unserer Präparate unter dem theoretisch geforderten Wert gelegen ist. Es sind zwar in der Literatur Hinweise auf stark schwankende Wassergehalte bei Aluminiumhydroxyden zu finden (vgl. *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*[5]), doch müßten in dieser Richtung weitere Versuche angestellt werden. Wollte man die Al_2O_3-Form K I als β-AlO(OH) bezeichnen, so müßte darauf hingewiesen werden, daß *kein* Zusammenhang besteht mit dem in der Literatur angegebenen β-Al_2O_3, das von *Hansen* und *Brownmiller*[12] bei Anwesenheit

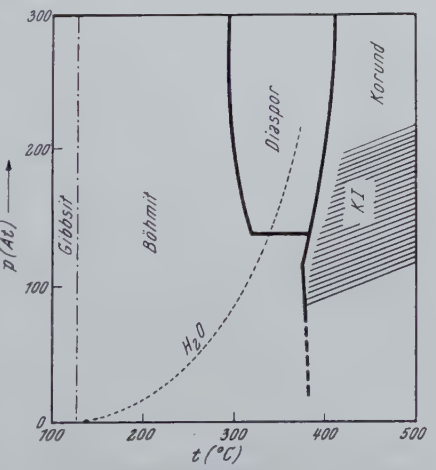


Abb. 4. Entstehungsgebiet der Al_2O_3-Form K I im Zustandsdiagramm nach *G. Erwin* und *E. Osborne*

[10] *R. Glocker*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen; Springer Verlag Berlin, 1958.
[11] *P. Reichhertz*, J. Chem. Phys. **14**, 495 (1946).
[12] *W. C. Hansen* und *L. T. Brownmiller*, Amer. J. Sci. **15**, 226 (1928).

von Alkalioxyden bei sehr hohen Temperaturen erhalten wurde und das nach *Stumpf* als Natrium-Beta-Al_2O_3 bezeichnet wird.

Schließlich könnte noch in Betracht gezogen werden, die Al_2O_3-Form K I als stabile Phase anzusehen. Wie man aus Tab. 3 ersehen kann, erwies sich dieses Aluminiumoxyd bei 440° und 140 at Wasserdampfdruck als durchaus beständig, obwohl bei kürzerer Reaktionsdauer ein größerer Anteil α-Aluminiumoxyd beigemengt war. In Abb. 4 ist das Gebiet, in dem die Form K I, ausgehend von Aluminiumspänen, erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Dieses Gebiet schließt sich rechts an das Zustandsgebiet des Böhmit bzw. Diaspor an und geht gegen höhere Drucke in das α-Al_2O_3-Gebiet über. Von weiteren Versuchen über die Al_2O_3-Form K I soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet werden.

Herrn Dr. *F. Grasenick*, Leiter der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule in Graz, möchten wir für das Entgegenkommen danken, das er uns bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zuteil werden ließ.

Das Verhalten der drei Chloressigsäuren in Lösung

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1960)

Im Anschluß an eine vom Verfasser ausgearbeitete mikroanalytische Bestimmung der drei Chloressigsäuren wurde getrachtet, mit Hilfe von Verteilungsversuchen Aufschlüsse über den Lösungszustand der Chloressigsäuren in bestimmten organischen Solventien zu gewinnen. Diese Solventien dienen als Testflüssigkeiten bei der Mikrobestimmung auf dem *Kofler*-Heiztisch.

Prim. n-Butanol und m-Kresol befolgen recht gut eine von *Moelwyn-Hughes* u. a. aufgestellte, vom Verfasser modifizierte Gleichung, in der das Verhältnis der Aktivitäten der Chloressigsäuren in Wasser und im organischen Solvens als Funktion der Aktivität der wässerigen Chloressigsäurelösungen auftritt (Gl. 11). Beim Phenolum liquefactum besteht eine derartige Gesetzmäßigkeit, wohl infolge der wechselnden Zusammensetzung der organischen Phase, nicht. Es zeigt sich, daß von allen drei Säuren die Trichloressigsäure in der organischen Phase am stärksten assoziiert ist. Dies steht im Einklang mit der relativ größten Empfindlichkeit der Trichloressigsäure bei der Mikrobestimmung.

Mit Hilfe der Mikromethode von *Fischer*[1] konnte erstmals die Verteilung der Chloressigsäuren im Phenol und im m-Kresol studiert werden. Unter der vereinfachenden Annahme, daß alle

---

[1] *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochemie **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, Mikrochemie **34**, 319 (1949); *R. Fischer* und *J. Horner*, Mikrochemie, ver. Microchim Acta 386, 1953; [Übersicht: *R. Fischer*, Mikrochemie, ver. Microchim Acta **36/37**, 269 (1954)]; *R. Fischer* und *H. Resch*, Naturwiss. **39**, 404 (1953); *R. Fischer* und *F. Kolmayr*, Pharm. Zentralh. **94**, 8 (1955); *R. Fischer* und *H. Resch*, Arzneimittelforsch. **5**, 137 (1955); *R. Fischer* und *H. Moser*, Erdöl und Kohle **9**, 377 (1957); *R. Fischer* und *Auer*, Pharm. Zentralh. **96**, 497, (1957); *R. Fischer* und *Kartnig*, Fette Seifen **60**, 904 (1958); Arzneimittelforsch. **7**, 365 (1957); Pharm. Zentralh. **98**, 366 (1959).

Moleküle in der organischen Phase dimerisiert sind, lassen sich für diese beiden organischen Solventien Verteilungskurven zeichnen.

Fischer[1] hat mit gutem Erfolg zur Identifizierung und Reinheitsprüfung verschiedener Stoffe in Lösung ihr thermisches Mischungsverhalten nach der Mikromethode (*MTk*) herangezogen. Der Grundgedanke dieser Methode besteht darin, daß ungefähr gleiche Mengen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten in eine Kapillare eingefüllt werden. Diese wird dann zugeschmolzen und auf dem *Kofler*-Heiztisch erhitzt und das Verschwinden bzw. Wiedererscheinen des Meniskus beim Abkühlen erwartet.

Die geringsten Veränderungen in der Zusammensetzung des Gemisches bewirken eine Änderung des charakteristischen Temperaturpunktes. Dies ermöglicht einerseits die Untersuchung verschiedenster Stoffe auf ihre Reinheit und kann andererseits dazu dienen, den Gehalt irgendwelcher Lösungen an darin gelöstem Stoff in einem mikroanalytischen Schnellverfahren mit mehr oder weniger großer, von Fall zu Fall verschiedener Genauigkeit zu bestimmen.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus haben wir zwischen binären und ternären Gemischen zu unterscheiden. Bisher hat sich bei der Untersuchung *binärer* Gemische (z. B. prim. n-Butanol—Wasser, Hexan—Benzol) stets der in der Kapillare gemessene Temperaturpunkt identisch gezeigt mit dem im sogenannten „Makroversuch" erhaltenen maximalen Temperaturwert (Maximum des Mischungslückendiagramms). Solche „Makroversuche" wurden schon seit langem von verschiedenen Autoren, wie *Timmermans*, *Schreinemakers* usw.[2] in der Weise vorgenommen, daß gemessene, jeweils verschiedene Volumina der zu mischenden Flüssigkeiten offen, oder, wenn es notwendig erscheint, im zugeschmolzenen Röhrchen im Wasser- oder Paraffinbad erhitzt werden und die jeweilige Mischungstemperatur als Funktion der Zusammensetzung des Gemisches (Mol% oder Volum%) aufgetragen wurde. Auch wurde vorgeschlagen, dieses Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Lösungen zu verwenden, doch scheiterten in früheren Zeiten unternommene Versuche stets an der Kompliziertheit der Methode.

Im Gegensatz hierzu steht die von *Fischer* und Mitarb. entwickelte Mikromethode, bei der neben verschiedenen augenfälligen Vorteilen (Wegfall jeder Wägung oder Titration) die Schnelligkeit der Bestimmung ins Gewicht fällt.

Bei ternären Systemen läßt sich die Methode in vielen Fällen zur schnellen Gehaltsbestimmung von Lösungen verwenden, wobei das binäre Gemisch (meist eine wässerige Lösung) gegen eine Testflüssigkeit getestet wird.

---

[2] *J. Timmermans*, Z. physik. Chemie **58**, 207 (1907).

Ich habe[3] *Fischers* Methode zur Mikroschnellbestimmung der drei Chloressigsäuren herangezogen und hierbei bemerkenswerte Hinweise gefunden, daß die Empfindlichkeit und Brauchbarkeit der Methode mit dem Zustand der untersuchten Stoffe in Lösung zusammenhängen muß. Es ist für die Brauchbarkeit eines Systems zur mikroanalytischen Schnellbestimmung ausschlaggebend, in welchem Zustand sich der zu untersuchende Stoff (hier die drei Chloressigsäuren) in der zugesetzten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit (sogenannte Testflüssigkeit *Tfl*) löst.

Im Verlauf meiner Untersuchungen an den drei Chloressigsäuren konnte ich zeigen, daß die Assoziation der in der organischen Flüssigkeit, also in der *Tfl* gelösten und auch zwischen Wasser und *Tfl* verteilten Chloressigsäuren für die kritische Mischungstemperatur von Bedeutung sein muß. Es wurde mit Hilfe von Verteilungsversuchen getrachtet, diese Zusammenhänge klar hervortreten zu lassen.

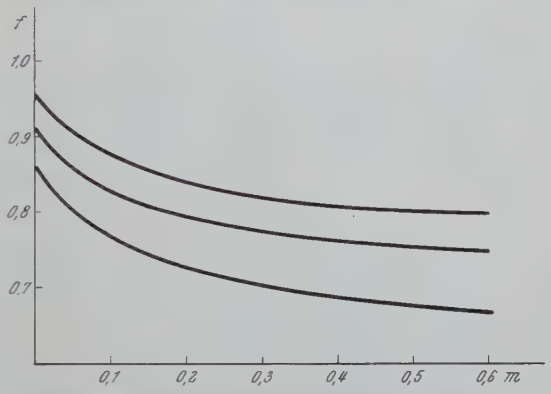


Abb. 1. Angenäherte Aktivitätskoeffizienten der drei Chloressigsäuren in wässeriger Lösung bei 25° C. Nach *Brown* und *Mathieson*[4]

Brown und *Mathieson*[4] haben in Anlehnung an eine Arbeit von *Moelwyn-Hughes*[5] den Zustand der drei Chloressigsäuren in Lösungen von Styrol und α-Methylstyrol eingehend erforscht. Sie haben aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung[6] im Zusammenhang mit anderen zur Verfügung stehenden Daten die angenäherten Aktivitätskoeffizienten bei 25° C für die drei Chloressigsäuren berechnet. Die von den Autoren im Schaubild wiedergegebenen Werte finden sich in Abb. 1.

Es wurde nun für den Fall des prim. n-Butanols, des Phenols und des m-Kresols unternommen, mit Hilfe von Verteilungsversuchen Aufschlüsse über den Gehalt der beiden nicht mischbaren Phasen an den Chloressigsäuren und auch über den Zustand der Chloressigsäuren in der organischen Phase zu gewinnen.

Brown und *Mathieson* geben die stöchiometrischen Verhältnisse beim Verteilungsversuch durch folgende Gleichungen wieder:

---

[3] *F. Gölles*, Microchim. Acta [Wien] **1960**, im Druck.
[4] *C. P. Brown* und *A. R. Mathieson*, J. phys. Chem. **58**, 1057 (1954).
[5] *E. A. Moelwyn-Hughes*, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 850.
[6] *Landolt-Börnstein-Roth*, Physik.-chem. Tabellen, Berlin 1923.

$$H^+ + R \cdot COO^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons R \cdot COOH \text{ (aq)}. \quad (1)$$

$$R \cdot COOH \text{ (aq)} \rightleftharpoons R \cdot COOH \text{ (org)}. \quad (2)$$

$$(R \cdot COOH)_2 \text{ (org)} \rightleftharpoons 2\ R \cdot COOH \text{ (org)}. \quad (3)$$

Die beiden ersten Gleichungen können stöchiometrisch zusammengefaßt werden:

$$\text{Gesamtsäure (aq)} \rightleftharpoons R \cdot COOH \text{ (org)}. \quad (4)$$

Daraus leiten die Autoren folgende Gleichung ab:

$$c'/c \cdot f = K_1 + 2\,K_1^2 \cdot c \cdot f/K_2 \quad (5)$$

worin c' die Konzentration in der organischen Phase, c die Konzentration und f den Aktivitätskoeffizienten in der wässerigen Phase darstellt. K_2 ist die Gleichgewichtskonstante von Gl. (3) und gibt den Assoziationsgrad der Chloressigsäuren im organischen Lösungsmittel an.

$$K_2 = \frac{[R \cdot COOH\,(org)]^2}{[(R \cdot COOH_2)]}. \quad (6)$$

Mit Hilfe der vorliegenden Aktivitätskoeffizienten der drei Chloressigsäuren in wässeriger Lösung und der eigenen Verteilungsversuche wurde die Gültigkeit der Gl. (5) überprüft.

Es ergab sich, daß die Gl. (5) nur sehr beschränkt für den Fall des prim. n-Butanols anwendbar ist. Dies beruht darauf, daß die Verfasser die Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase gleich 1 gesetzt haben, indem sie ideales Lösungsverhalten voraussetzten.

Aus meinen Verteilungsversuchen wurde hingegen für jede einzelne der drei Chloressigsäuren ein charakteristischer Gang der Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase festgestellt, so daß für die hier untersuchten Fälle diese Aktivitätskoeffizienten keinesfalls vernachlässigt werden dürfen.

Die Verteilungsversuche wurden in der Weise vorgenommen, daß volumgleiche Mengen der zu untersuchenden wässerigen Säurelösungen und wasserhaltiger organischer Phase in einem Schüttelröhrchen 3 Stdn. hindurch bei Zimmertemp. geschüttelt und weitere 3 Stdn. im Thermostaten bei 30° zwecks Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes stehengelassen wurden. Sodann wurden die beiden entstandenen Schichten analysiert. Im Falle des Phenols und des m-Kresols wurde die Analyse infolge der störenden Anwesenheit von Phenol und m-Kresol in der wässerigen Phase nach dem Ausschütteln nach dem von mir gefundenen Mikroverfahren[3] gegen Phenolum liquefactum bzw. m-Kresol als *Tfl* bestimmt. Die Differenz der ursprünglich vorhandenen und bekannten Konzentration der wässerigen Phase und der Konzentration der wässerigen Phase nach dem Verteilungsversuch lieferte mit hinreichender Genauigkeit den Gehalt der organischen Phase an Chloressigsäure.

Beim prim. n-Butanol wurden die Schichten einzeln mit 0,05 n NaOH titriert. Zur Vermeidung von Fehlern in der organischen Phase wurde

90proz. Äthanol als Lösungsmittel für das prim. Butanol zugesetzt; Indikator: Phenolphthalein.

Tab. 1 bringt die Ergebnisse für das prim. n-Butanol.

Tabelle 1. Verteilungsverhalten der drei Chloressigsäuren zwischen Wasser und prim. n-Butanol. m, c_w und c_0 sind in mol/l gegeben

Nr.	m	c_w	c_3	α	P_α	MTk
Monochloressigsäure						
1	0,206	0,062	0,145	2,34	69,5	127,0
2	0,296	0,087	0,209	2,40	70,5	126,5
3	0,460	0,133	0,325	2,42	71,0	125,5
4	0,586	0,165	0,420	2,53	71,8	125,0
5	0,816	0,218	0,598	2,61	72,3	124,0
6	0,965	0,298	0,788	2,60	72,5	122,5
7	1,360	0,376	0,988	2,62	72,5	121,0
Dichloressigsäure						
1	0,046	0,016	0,031	1,99	66,6	Keine brauchbare Empfindlichkeit!
2	0,087	0,021	0,066	3,12	75,8	
3	0,17	0,034	0,139	4,03	80,0	
4	0,23	0,037	0,193	5,22	84,0	
5	0,45	0,053	0,397	7,50	88,4	
6	0,62	0,069	0,551	8,00	89,0	
7	1,06	0,105	0,945	9,00	90,0	
Trichloressigsäure						
1	0,106	0,021	0,079	3,80	79,0	129,5
2	0,175	0,032	0,146	4,59	82,3	130,0
3	0,410	0,063	0,343	5,41	84,5	131,0
4	0,498	0,068	0,430	6,34	86,5	131,5
5	0,674	0,085	0,589	6,94	87,5	134,5
6	0,809	0,097	0,712	7,35	88,1	135,0
7	1,080	0,132	0,948	7,20	88,0	136,5

Die Ergebnisse finden sich in Abb. 2. Hier ist als Abszisse die Molarität der Ausgangslösung und als Ordinate die prozentische Verteilung P_α aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen dem *Nernst*schen Verteilungskoeffizienten und der prozentischen Verteilung ist gegeben durch

$$P_\alpha = \frac{100 \cdot \alpha}{1 + \alpha}. \tag{7}$$

Demnach gibt P_α den Gehalt der organischen Phase an verteilter Substanz direkt in % an, wenn volumgleiche Mengen verwendet werden.

Es zeigt sich, daß die Monochloressigsäure zu etwa 75% in die organische Phase übergegangen ist, während die Di- und die Trichloressigsäure sich zu 85—90% in der organischen Phase befinden. Dies gibt einen

ersten Hinweis darauf, daß die beiden letztgenannten Verbindungen in der Butanolschicht weitgehend assoziiert vorliegen.

Die letzte Spalte der Tab. 1 gibt die Werte der kritischen Mischungstemperatur, die bei der Analyse der wässerigen Schicht nach dem Ausschütteln erhalten wurden. Die zugehörige Eichkurve, mit deren Hilfe die Gehalte der untersuchten Lösungen direkt ermittelt werden können,

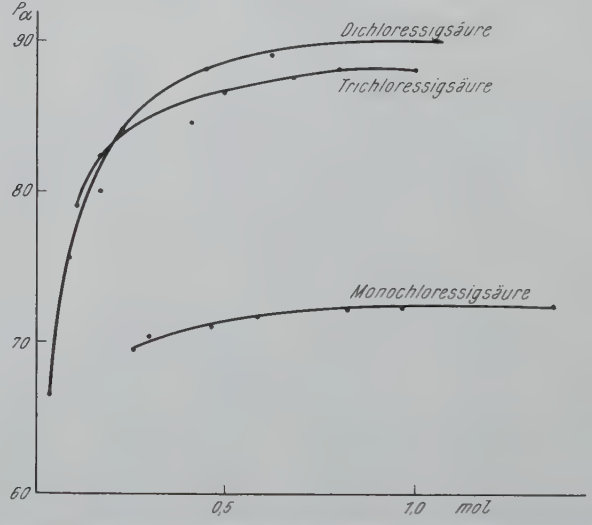


Abb. 2. Darstellung des Verteilungsverhaltens der Chloressigsäuren im System Wasser-prim. n-Butanol. Abszisse Molarität der Ausgangslösung, Ordinate prozentische Verteilung. Siehe hiezu Tabelle 1. 25° C

findet sich in der unter[3] angeführten Arbeit des Verfassers. Die Übereinstimmung darf als gut bezeichnet werden.

Um nun Schlüsse auf die Verhältnisse ziehen zu können, wurden aus den Verteilungsversuchen und den von *Brown* und *Mathieson*[4] gefundenen Aktivitätskoeffizienten der Chloressigsäuren in wässeriger Lösung nunmehr die angenäherten Aktivitätskoeffizienten dieser Verbindungen im n-Butanol berechnet.

Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß die drei Chloressigsäuren im n-Butanol weitgehend dimolekular vorliegen. Es wurde daher nach dem schon von *Rothmund* und *Drucker*[7] angewendeten und bei *Lewis* und *Randall*[8] erläuterten Verfahren die Quadratwurzel aus der Konzentration der Säuren in der organischen Phase zur Konzentration in der wässerigen Lösung in Beziehung gesetzt.

$$k = \frac{\sqrt{c_0}}{c_w}. \qquad (8)$$

[7] *N. Rothmund* und *K. Drucker*, Z. physik. Chemie **46**, 827 (1903).
[8] *Lewis, Randall, Redlich*, „Thermodynamik", Wien 1927.

Lewis und *Randall* (l. c.) haben diese Gleichung benützt, um aus Verteilungsversuchen Aktivitätskoeffizienten von Verbindungen in wässeriger Lösung zu berechnen. Hier handelt es sich jedoch darum, aus bekannten Aktivitätskoeffizienten in wässeriger Lösung auf unbekannte Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase zu schließen.

Der *Nernst*sche Verteilungssatz gilt in seiner gewöhnlichen Form nur für verdünnte Lösungen. Im thermodynamisch streng gültigen Ansatz müssen die Konzentrationen c_0 und c_w durch die Aktivitäten a_0 und a_w ersetzt werden. Daher geht auch in die Quadratwurzel der Gl. (8) statt der Konzentration c_0 die Aktivität a_0 ein.

Es gilt

$$\frac{\sqrt{c_0 \cdot f_0}}{c_w \cdot f_w} = k\,. \tag{9}$$

Daraus kann f_0, der Aktivitätskoeffizient in der organischen Phase, berechnet werden

$$k' \cdot \sqrt{f_0} = \frac{c_w \cdot f_w}{\sqrt{c_0}}\,, \tag{10}$$

wobei k' den Kehrwert von k in Gl. (9) vorstellt.

Die rechte Seite der Gl. (10) kann aus Verteilungsversuchen in Verbindung mit den zugehörigen, nach *Brown* und *Mathieson* (l. c.) aus Abb. 1 entnommenen Aktivitätskoeffizienten f_w berechnet werden. Extrapoliert man bis zu unendlicher Verdünnung, so stellt die linke Seite von (10) den Wert von k' bei diesem Verdünnungsgrad vor. Man dividiert nun alle Werte von $k' \cdot \sqrt{f_0}$ durch diesen Wert k'_∞ und erhält zunächst die Quadratwurzeln aus den Aktivitätskoeffizienten f_0 und schließlich diese selbst. Tab. 2 bringt die Ergebnisse. Die Numerierung bezieht sich auf die Verteilungsversuche der Tab. 1 und es bedeuten: a_w die Aktivitäten der Chloressigsäurelösungen in der wässerigen Phase, c_0 die Konzentrationen in der organischen Phase. In der 4. Spalte findet man die rechte Seite der Gl. (10), in der fünften diese Werte durch den mit Hilfe zeichnerischen Extrapolation gefundenen Wert k'_∞ dividiert und schließlich in den drei letzten Spalten die Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase, die aus ihnen errechneten Aktivitäten und den Quotienten aus den Aktivitäten in der organischen und in der wässerigen Phase.

In Abb. 3 ergibt sich für alle drei untersuchten Säuren ein linearer Anstieg in der Reihenfolge mono-, di-, tri- (von rechts nach links gesehen).

Die Berechnung der Konstanten der Gl. (5) führte zu bemerkenswerten Ergebnissen. In dieser Gleichung wurde nunmehr auch in der organischen Phase der Ausdruck für die Konzentration c' durch die Aktivität a_0 ersetzt, so daß die Gleichung nunmehr lautet:

$$\frac{a_0}{a_w} = K_1 + \frac{2 \cdot K_1^2}{K_2} \cdot a_w\,. \tag{11}$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden mit dem Anstieg

$$\frac{2 \cdot K_1^2}{K_2}. \tag{12}$$

Hieraus können die Werte von K_2 bestimmt werden. Aus der Abb. 3 entnimmt man die Tangenswerte des Neigungswinkels und setzt in Gl. (12) ein.

Es ergibt sich:

	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure
$K_2 =$	$5{,}44 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$

Dies zeigt, daß die Dichloressigsäure im Verhältnis zweimal so viel als die Monochloressigsäure, die Trichloressigsäure jedoch ungefähr 15mal so viel als die Monochloressigsäure assoziiert ist.

Die Testsubstanz Phenolum liquefactum ist keine einheitliche organische Phase, sondern ein Gemisch mit wechselndem Wassergehalt. Daher ließ sich hier eine der Gl. (5) analoge Beziehung nicht aufstellen. Doch

Tabelle 2

Nr.	$a_W = c_W \cdot f_W$	$\sqrt{c_0^-}$	$\frac{a_W}{\sqrt{c_0^-}}$ [Gl. (10)]	$\sqrt{f_0^-}$	f_0	a_0	$\frac{a_0}{a_W}$
Monochloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}105$				
1	0,0556	0,381	0,146	1,39	1,93	0,278	5,0
2	0,0755	0,457	0,165	1,57	2,46	0,515	6,82
3	0,1145	0,570	0,201	1,91	3,63	1,18	10,3
4	0,1405	0,656	0,214	2,04	4,16	1,75	12,5
5	0,1820	0,773	0,236	2,25	5,05	3,02	16,6
6	0,2440	0,886	0,275	2,62	6,88	5,63	23,0
7	0,3040	0,994	0,306	2,92	8,50	8,40	27,6
Dichloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}0755$				
1	0,014	0,176	0,0795	1,05	1,1	0,034	2,43
2	0,0188	0,257	0,0730	0,962	0,93	0,062	3,42
3	0,0296	0,373	0,0795	1,05	1,1	0,153	5,17
4	0,032	0,440	0,073	0,962	0,93	0,179	5,60
5	0,045	0,630	0,071	0,936	0,88	0,350	7,80
6	0,058	0,744	0,078	1,03	1,06	0,584	10,00
7	0,087	0,971	0,089	1,17	1,36	1,285	14,70
Trichloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}06$				
1	0,017	0,283	0,060	1,00	1,00	0,0795	4,67
2	0,026	0,382	0,068	1,13	1,28	0,187	7,20
3	0,050	0,585	0,086	1,43	2,05	0,708	14,15
4	0,054	0,655	0,082	1,37	1,88	0,810	15,10
5	0,066	0,765	0,086	1,43	2,05	1,210	18,35
6	0,074	0,845	0,088	1,47	2,16	1,540	20,08
7	0,099	0,972	0,102	1,70	2,89	2,740	28,7

konnte ich — und zwar mit Hilfe der Mikroschnellmethode von *Fischer* erstmals — zeigen, daß die Chloressigsäuren bei ihrer Verteilung bei

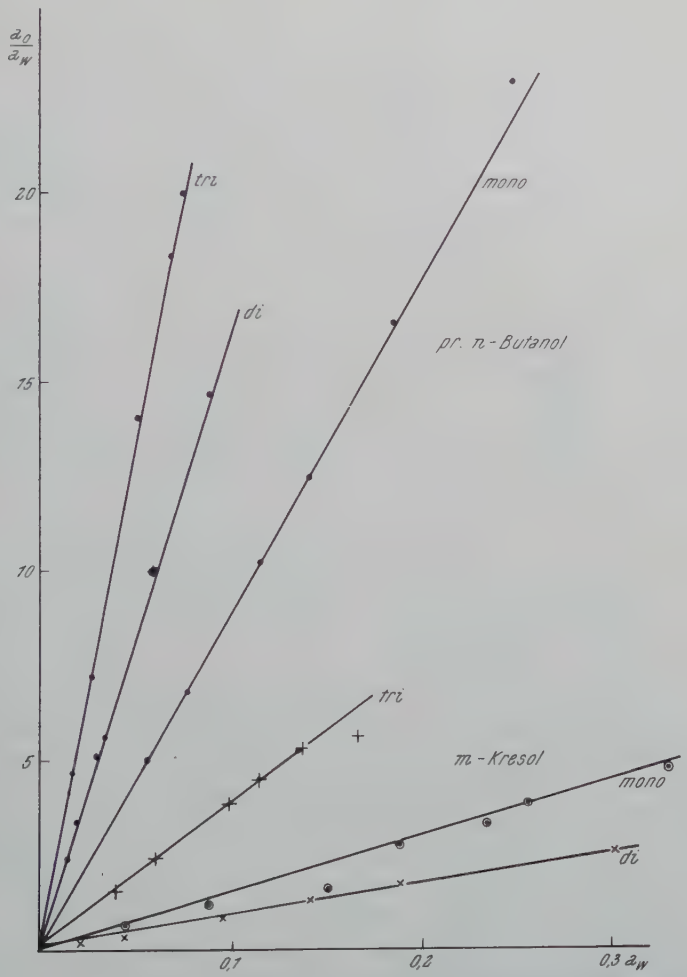


Abb. 3. Darstellung der Gl. (10) unter Benützung der berechneten angenäherten Aktivitätskoeffizienten; s. hierzu Tab. 2 und 5

Zimmertemperatur zwischen Wasser und Phenol liquef. ziemlich genau die Gl. (8) befolgen. Tab. 3 bringt die Ergebnisse. Bemerkenswert ist, daß die Trichloressigsäure bei einem molaren Gehalt über 0,5 = 7,55 Gew.% mit Phenolum liquef. mischbar ist und daß sich auch sonst die Trichloressigsäure, wie aus der Abb. 4 ersichtlich, von den beiden anderen Säuren verschieden verhält.

Tabelle 3. Verteilungsverhalten der Chloressigsäuren zwischen Wasser und Phenolum liquef. Bezeichnungen wie in Tab. 1. Siehe hierzu Abb. 4!

Nr.	m	*MTk* (°C)	c_w	c_0	α	P_α	$\overline{c_0}$	$\frac{\overline{c_0}}{c_w}$
Monochloressigsäure								
1	0,206	63,0	0,053	0,153	2,88	74,3	0,391	7,38
2	0,296	61,5	0,105	0,191	1,82	63,3	0,437	4,16
3	0,460	60,0	0,138	0,322	2,27	69,5	0,567	4,11
4	0,586	56,5	0,265	0,321	1,21	54,9	0,568	2,14
5	0,816	54,5	0,307	0,509	1,65	62,4	0,712	2,32
6	0,965	52,0	0,370	0,595	1,61	61,7	0,771	2,12
7	1,360	50,5	0,417	0,943	2,26	69,4	0,970	2,33
Dichloressigsäure								
1	0,046	64,0	0,027	0,019	0,73	42,2	0,138	5,07
2	0,087	63,0	0,054	0,033	0,61	37,9	0,182	3,35
3	0,173	62,0	0,097	0,076	0,78	43,0	0,276	2,84
4	0,230	61,0	0,116	0,114	0,98	49,6	0,314	2,70
5	0,450	59,5	0,155	0,295	1,91	65,5	0,543	3,50
6	0,620	55,5	0,268	0,352	1,32	57,0	0,594	2,22
7	1,060	53,0	0,372	0,628	1,69	63,0	0,790	2,13
Trichloressigsäure								
1	0,106	58,0	0,092	0,014	0,155	14,7	0,12	1,32
2	0,175	55,0	0,133	0,042	0,316	24,0	0,205	1,54
3	0,410	48,0	0,226	0,184	0,815	45,0	0,428	1,89
4	0,498	46,0	0,256	0,242	0,945	48,5	0,492	1,92

Die Werte der kritischen Mischungstemperatur in Spalte 3 geben mit Hilfe der von mir aufgestellten Eichkurve direkt den Gehalt der wässerigen Schichte an Chloressigsäure. Die Eichkurve findet sich bei *Gölles*[3].

Die in üblicher Weise berechneten prozentischen Verteilungen P_α zeigen durchweg keinen Zusammenhang, wenn man sie gegen die Ausgangskonzentration oder auch gegen den Gehalt der wässerigen Schichte c_w nach dem Verteilungsversuch aufträgt.

Hingegen stellt die Zuordnung der c_w-Werte gegen die Werte der letzten Spalte der Tabelle für alle drei Säuren einen Zusammenhang dar, der auf weitgehende Dimerisierung der Säuren im Phenol schließen läßt.

Die *MTk*-Bestimmungsmethode mit Hilfe von Phenolum liquef. zeigt für die Trichloressigsäure die größte Empfindlichkeit[3]. Beachtet man ferner, daß die Prozentgehalte in der Phenolschicht bei der Trichloressigsäure durchweg niedriger sind, als sie für die beiden anderen Säuren gefunden wurden, so liegt die Vermutung nahe, daß infolge des wechselnden Wassergehaltes in der Phenolschichte der Zustand der Chloressigsäuren in dieser nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Es kann nicht ohne weiteres ausgesagt werden, daß sich dimere oder vielleicht trimere

Formen der Chloressigsäuren in der organischen Phase gebildet haben. Vergleiche hierzu die Ausführungen von *Brown* und *Mathieson* (l. c.).

Die Testsubstanz m-Kresol zeigt hinsichtlich ihrer Lösungseigenschaften gegenüber den drei Chloressigsäuren verschiedene auffallende Eigenschaften. Betrachtet man die Tab. 1 in[3]. so sieht man, daß sich Mono- und Dichloressigsäure hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit nur wenig unterscheiden. Die Trichloressigsäure jedoch ist bedeutend empfindlicher und setzt, wie schon bei den Butanolen, die *MTk* hinauf.

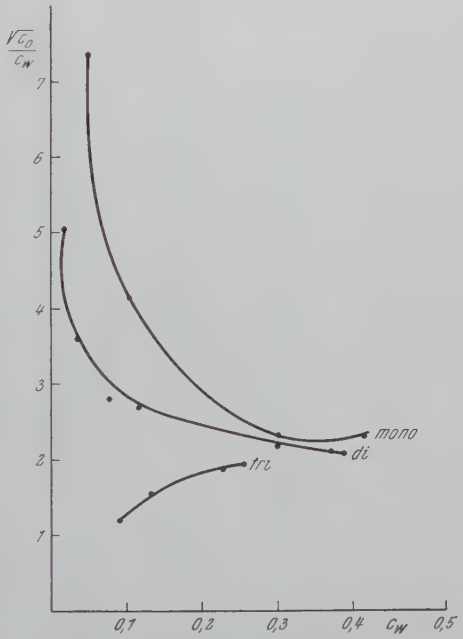


Abb. 4. Verteilung der Chloressigsäuren zwischen Wasser und Phenolum lqf. Siehe hierzu Tab. 3

Im nach Art der Abb. 4 gezeichneten Schaubild (Abb. 5) kommt dies zum Ausdruck, indem die Verteilungskurve der Trichloressigsäure oberhalb der beiden anderen Verteilungskurven endet.

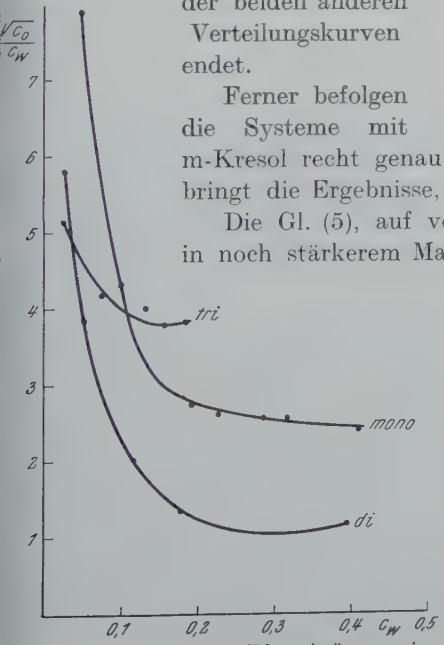


Abb. 5. Verteilung der Chloressigsäuren zwischen Wasser und m-Kresol. Siehe hierzu Tab. 4

Ferner befolgen die Systeme mit m-Kresol recht genau die Gl. (11). Die folgende Tabelle 4 bringt die Ergebnisse, die sich in Abb. 5 gezeichnet finden.

Die Gl. (5), auf vorliegende Systeme angewendet, zeigt in noch stärkerem Maß als beim prim. n-Butanol, daß die Lösungen der Chloressigsäuren in der organischen Phase keinesfalls als „ideale Lösung" anzusehen sind. Gl. (11) wird jedoch recht gut befolgt. Bei der Berechnung der angenäherten Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase war zu beachten, daß beim Extrapolieren infolge der Tatsache, daß für hohe Verdünnungsgrade die gefundenen Werte weniger zuverlässig waren als für höhere Konzentrationen, Schwierigkeiten auftraten. Die

Tabelle 4. Verteilungsverhalten der Chloressigsäuren zwischen Wasser und m-Kresol. Bezeichnungen wie in der Tab. 1. Siehe hierzu Abb. 5

Nr.	m	MTk (°C)	c_w	c_0	α	P_α	$\sqrt{c_0}$	$\frac{\sqrt{c_0}}{c_w}$
Monochloressigsäure								
1	0,206	149,0	0,05	0,156	3,12	75,9	0,395	7,9
2	0,296	148,0	0,10	0,196	1,96	66,2	0,433	4,33
3	0,460	146,0	0,19	0,270	1,47	59,7	0,520	2,74
4	0,586	145,5	0,225	0,341	1,51	60,4	0,584	2,59
5	0,816	144,5	0,285	0,513	1,86	65,0	0,730	2,56
6	0,965	142,5	0,315	0,650	2,06	67,4	0,806	2,55
7	1,360	141,0	0,410	0,950	2,32	69,8	0,976	2,38
Dichloressigsäure								
1	0,046	149,5	0,025	0,021	0,84	45,6	0,145	5,8
2	0,087	149,0	0,05	0,037	0,74	42,5	0,192	3,84
3	0,170	147,5	0,115	0,055	0,48	31,8	0,234	2,04
4	0,230	146,5	0,175	0,055	0,314	23,9	0,234	1,34
5	0,450	144,5	0,250	0,200	0,80	44,5	0,447	1,79
6	0,620	142,0	0,395	0,225	0,57	36,3	0,475	1,20
Trichloressigsäure								
1	0,160	152,5	0,05	0,056	1,12	52,9	0,236	5,15
2	0,175	154,0	0,075	0,100	1,33	57,0	0,316	4,22
3	0,410	158,0	0,15	0,280	2,16	68,5	0,530	4,07
4	0,498	159,5	0,155	0,343	2,22	69,0	0,586	3,78
5	0,674	162,5	0,185	0,498	2,64	72,5	0,700	3,80
6	0,809	164,5	0,230	0,579	2,52	71,6	0,760	3,20

Extrapolation wurde daher nach Art von *Noyes* und *MacInnes*[9] in der Weise vorgenommen, daß den Versuchen mit geringem Chloressigsäuregehalt weniger Bedeutung zugemessen wurde als denen mit höherem Gehalt. So ergaben sich für die untersuchten Säuren vergleichbare und — wie die Durchrechnung zeigte — auch angenähert lineare Werte bei Anwendung der Gl. (11). Die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle 5 und in Abb. 3.

Die Konstanten K_2 ergeben sich nach der Gl. (12) zu

	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichlorsäure
$K_2 =$	$0{,}68 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}34^{-5}$

Hier ist jedoch zu beachten, daß die Änderung in der Reihenfolge der Geraden in der Abb. 3 nur eine scheinbare ist.

Während im Falle des prim. n-Butanols die K_1-Werte nach ein und demselben Punkt auf der Ordinatenachse konvergierten, muß beim m-Kresol K_1 verschieden laut Figur in Rechnung gestellt werden. K_1 ergibt sich aus der Figur zu 0,01 für die Mono-, 0,02 und 0,03 für die Di-und Trichloressigsäure und geht daher auch mit diesen Werten in die Gl. (12) ein.

[9] *A. A. Noyes* und *D. A. MacInnes*, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 239 (1920).

Tabelle 5. Angenäherte Aktivitätskoeffizienten der drei Chloressigsäuren in m-Kresol, berechnet aus den Verteilungsversuchen der Tab. 4. Bezeichnungen wie in Tab. 2 Siehe hierzu Abb. 3

Nr.	$a_w = c_w \cdot f_w$	$\sqrt{c_0}$	$\frac{a_w}{c_0}$ (Gl. 10)	$\sqrt{f_0}$	f_0	a_0	$\frac{a_0}{a_w}$
Monochloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}256$				
1	0,045	0,295	0,114	0,445	0,198	0,031	0,69
2	0,088	0,443	0,199	0,765	0,584	0,105	1,20
3	0,160	0,520	0,307	1,18	1,39	0,248	1,55
4	0,188	0,584	0,322	1,24	1,55	0,530	2,82
5	0,234	0,730	0,327	1,26	1,59	0,815	3,35
6	0,257	0,806	0,320	1,23	1,54	1,000	3,90
7	0,330	0,976	0,340	1,30	1,68	1,595	4,84
Dichloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}325$				
1	0,022	0,145	0,152	0,468	0,219	0,005	0,23
2	0,043	0,192	0,224	0,690	0,475	0,018	0,42
3	0,094	0,234	0,400	1,230	1,510	0,082	0,87
4	0,140	0,234	0,600	1,850	3,440	0,189	1,35
5	0,188	0,447	0,420	1,290	1,670	0,334	1,78
6	0,302	0,476	0,630	1,940	3,760	0,845	2,62
Trichloressigsäure			$k'_\infty = 0{,}16$				
1	0,04	0,236	0,17	1,06	1,12	0,063	1,58
2	0,06	0,316	0,19	1,19	1,42	0,142	2,36
3	0,098	0,530	0,185	1,16	1,35	0,378	3,86
4	0,114	0,586	0,195	1,22	1,49	0,510	4,47
5	0,135	0,700	0,193	1,21	1,46	0,715	5,30
6	0,166	0,760	0,218	1,27	1,61	0,930	5,60

Die Trichloressigsäure ist wieder bei weitem am stärksten assoziiert. Das auffallende Ansteigen der kritischen Mischungstemperatur mit der Konzentration im Falle dieser letzten Säure dürfte ihrem erhöhten Assoziationsgrad in der organischen Schicht zuzuschreiben sein.

Wie vom Verfasser gefunden, setzt die Trichloressigsäure die *MTk*-Werte beim prim. n-Butanol, sec.-Butanol und beim m-Kresol hinauf[3]. *Fischer* und Mitarbeiter haben an Hand zahlreicher Untersuchungen gezeigt, daß wässerige Salzlösungen die *MTk* im allgemeinen hinaufsetzten, während Alkohole, freie organische Säuren sowie sonstige Nichtelektrolyte eine Depression der *MTk* hervorriefen[1]. Trichloressigsäure verhält sich, gelöst in prim. n-Butanol und in m-Kresol, abweichend, was durch den hohen Assoziationsgrad verständlich wird. Im Phenolum liquefactum tritt auch bei der Trichloressigsäure keine Erhöhung, sondern eine Depression der *MTk* mit steigender Konzentration der untersuchten Lösungen ein. Dies deutet auf das Vorhandensein von Gleichgewichten im wässerigen Phenol hin, wie sie von *Brown* und *Mathieson* (l. c.) beschrieben worden sind.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 17. Mitt.:[1]

Über Strukturfragen bei der $LiAlH_4$-Reduktion des 4,10-(α-Hydroximino-trimethylen)-phenthiazins

Von

O. Hromatka, H. Jirku und **F. Sauter**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juni 1960)

Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen verschiedene Produkte bei der Reduktion des 4,10-(α-Hydroximino-trimethylen)-phenthiazins. Durch Vergleich mit Verbindungen bekannter Struktur wurde der Beweis erbracht, daß die von uns schon früher für das Produkt der Natriumamalgamreduktion angenommene Struktur richtig ist.

In der 10. Mitteilung dieser Reihe[2] wurde u. a. die Reduktion des 4,10-(α-Hydroximino-trimethylen)-phenthiazins (I) mittels Natriumamalgam zum entsprechenden Amin (II) beschrieben (Reaktion a). In der Zwischenzeit sind uns Publikationen zur Kenntnis gelangt, welche sich ebenfalls mit der Reduktion der Verbindung I — allerdings mittels $LiAlH_4$ — beschäftigen. Da diese Arbeiten in der Diskussion des Reaktionsendproduktes nicht übereinstimmen und in einem Fall sogar eine Ringvergrößerung unter Bildung des sekundären Amins III behauptet wird (Reaktion b), erschien es uns notwendig nachzuprüfen, inwieweit die Struktur des seinerzeit von uns erhaltenen Reduktionsproduktes wirklich der Formel II entspricht.

Die ersten $LiAlH_4$-Reduktionen des Oxims I wurden von *Godefroi* und *Wittle*[3] sowie von *Kano, Makizumi* und *Ogato*[4] durchgeführt, welche

---

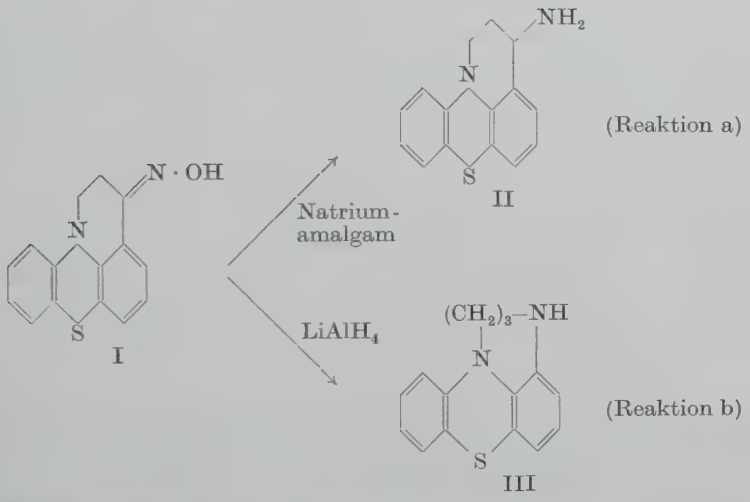
[1] Letzte Mitteilung dieser Reihe: *O. Hromatka, G. Pröstler* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **91**, 590 (1960).

[2] *O. Hromatka, E. Preininger* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **89**, 806 (1958).

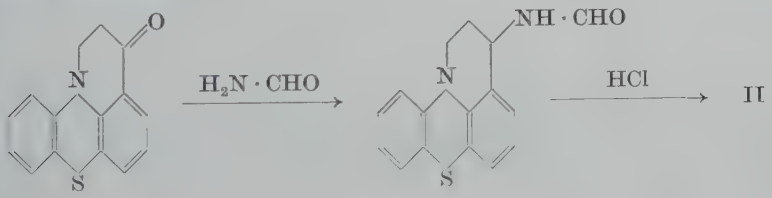
[3] *E. F. Godefroi* und *E. L. Wittle*, J. Org. Chem. **21**, 1163 (1956).

[4] *H. Kano, Y. Makizumi* und *K. Ogato*, Ann. Rept. Shionogi Research Lab. **6**, 15 (1956); Chem. Abstr. **51**, 6644g (1957).

für das Reduktionsprodukt ohne weitere Beweisführung eine Struktur der Formel II voraussetzen. Im Gegensatz dazu stellten *Harfenist* und *Magnien*[5] fest, daß das bei der $LiAlH_4$-Reduktion erhaltene Produkt nicht identisch ist mit der Base, welche bei der Reduktion des Oxims (I) nach *Bouveault-Blanc* erhalten wird.



Da einer Base, welche nach der schon von *Fujii*[6] beschriebenen Reaktion c gewonnen wird, die Struktur II zugeordnet werden muß, konnten



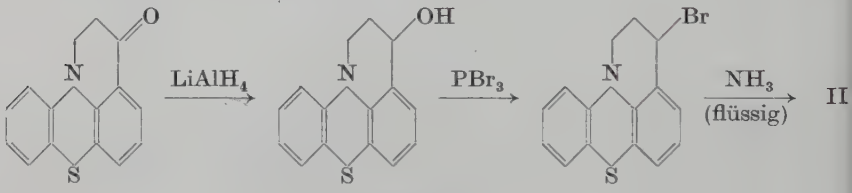
(Reaktion c)

sie auf Grund übereinstimmender Titrationskurven und IR-Spektren nachweisen, daß auch das Reaktionsprodukt der Reduktion nach *Bouveault-Blanc* die Struktur II haben muß. Dem in seinen Eigenschaften abweichenden Produkt der $LiAlH_4$-Reduktion schrieben *Harfenist* und *Magnien* aus verschiedenen Überlegungen, vor allem aber unter Bezugnahme auf *pK*-Messungen, die Struktur III zu.

Es war somit unsere Aufgabe, unter Verwendung von Vergleichssubstanzen für unsere ursprünglich erhaltene Base die Struktur II nachzu-

[5] *M. Harfenist* und *E. Magnien*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6080 (1958).
[6] *K. Fujii*, Yakugaku Zasshi **77**, 1065—1068 (1957); Chem. Abstr. **52**, 5417f (1958).

weisen, welche ja schon durch die eher der *Bouveault-Blanc*-Reduktion vergleichbaren Reaktionsbedingungen nahegelegt war. Dazu wurde das Oxim (I) sowohl mit Natriumamalgam als auch mit $LiAlH_4$ reduziert und ein Vergleich der so gewonnenen, gut kristallisierenden Basen durchgeführt. Durch Depression des Mischschmelzpunktes sowie durch Unterschiede im IR-Spektrum konnte die Unterschiedlichkeit der beiden Verbindungen nachgewiesen werden. Um noch einen weiteren Beweis für Struktur II des Natriumamalgam-Reduktionsproduktes zu erhalten, wurde eine Vergleichssubstanz mit eindeutiger Struktur II nach Reaktion d dargestellt:



(Reaktion d)

Die so gewonnene Base konnte durch Schmelzpunktsgleichheit, depressionsfreien Mischschmelzpunkt und identisches IR-Spektrum mit völliger Sicherheit als mit dem Produkt der Natriumamalgam-Reduktion identisch erkannt werden. Da auch bei den nichtidentischen der von uns verglichenen Basen zufälligerweise weitgehend ähnlich gelegene Schmelzpunkte auftraten, so daß Gleichheit oder Unterschiedlichkeit der einzelnen Verbindungen nur aus dem Mischschmelzpunkt mit Sicherheit erkannt werden konnten und die Zersetzungspunkte der Hydrochloride wenig charakteristisch sind, wurden zum Zweck der zusätzlichen Beweisführung von den drei in Frage stehenden Basen die entsprechenden Tosylate hergestellt. Diese zeigen nicht nur das erwartete Verhalten in den Mischschmelzpunkten, sondern auch einen deutlichen Unterschied im Schmelzpunkt selbst.

In der folgenden Übersicht sind Schmelz- und Mischschmelzpunkte der Basen II (dargestellt nach Reaktionen a und d) und III sowie die ihrer Tosylate zusammengestellt.

Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte der Basen:

IIa: 121—122; IId: 121—122; III: 124—125
IIa + IId: 121—122,5; IId + III: ab 92; IIa + III: ab 96.

Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte der Tosylate:

IIa: 204—205; IId: 204—205; III: 183,5—184,5
IIa + IId: 204—205; IId + III: 165—180; IIa + III: 162—180.

Bei den folgenden IR-Spektren wurde auf eine getrennte Darstellung für die nach a und b synthetisierten Basen II verzichtet, da diese bis auf Einzelheiten identisch sind.

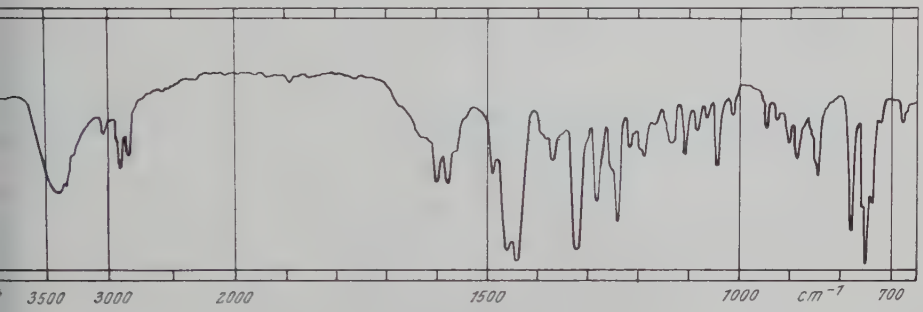


Abb. 1. Verbindung II

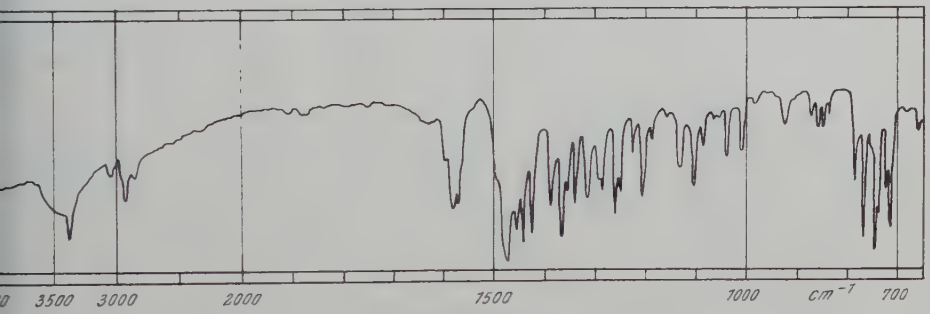


Abb. 2. Verbindung III
IR-Spektren der Basen; fest, je 1 mg in 40 mg KBr; Perkin-Elmer, Mod. 21

Es kann somit als bewiesen betrachtet werden, daß die in der 10. Mitteilung angenommene Struktur II für das Reaktionsprodukt der Natriumamalgam-Reduktion von I als richtig anzusehen ist.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, am Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

Reaktion a)

Natriumamalgam-Reduktion des Oxims I (Verbesserung der unter[2] angegebenen Methode): 10,0 g Oxim wurden in 1,3 l Äthanol bei 50—60° gelöst und mit 550 g 2,5proz. Natriumamalgam versetzt. Im Laufe von 2,5 Stdn. wurden 55 ml Eisessig zugetropft und die Temp. auf ca. 90° gesteigert. Nach Abdampfen des Alkohols im Vak. wurde der von kristallisiertem Natriumacetat durchsetzte Rückstand in 800 ml Wasser gegossen, ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit n-HCl extrahiert, wobei Hydrochlorid der Base teilweise kristallisierte. Die vereinigten sauren

Auszüge wurden mit Äther gewaschen, mit NH_3 versetzt und wieder mit Äther extrahiert. Ein Teil der Base kristallisierte aus der Ätherlösung und wurde abgesaugt, der Rest als Eindampfrückstand gewonnen. Ausb. 8,3 g (88% d. Th.), Base II vom Schmp. 117—119°.

Zur Reinigung wurden 0,35 g Base in 9 ml Benzol gelöst und unter Verwendung von Benzol auf 11,0 g Al_2O_3 (stand. nach *Brockmann*) bei einer Säulenlänge von 12 cm chromatographiert. Die Säule war streifenweise abgedeckt, um die Substanz vor Licht zu schützen, andererseits aber, um die durch Lichteinwirkung auftretende rötliche Färbung zur Feststellung der Zonen auszunützen. Es bildeten sich drei Zonen, deren unterste eluiert wurde. Die mittlere, breite Zone wurde herausgeschnitten und mit Äthanol unter gelindem Erwärmen eluiert. Nach sofortigem Eindampfen im Vak. wurde der Rückstand zweimal aus Benzol, einmal aus Äthanol umkristallisiert. Leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 121—122°. Zur Mikro- und IR-Analyse wurde 2 Stdn. bei 78° und 1 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{15}H_{14}N_2S$. Ber. C 70,83, H 5,55, N 11,01.
Gef. C 71,02, 71,07, H 5,37, 5,51, N 10,81, 10,91.

Tosylat: 0,6 g Base II (Reaktion a) wurden in 15 ml absol. Benzol und 6,5 ml absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,67 g Tosylchlorid in 20 ml absol. Benzol versetzt. Bei Zimmertemp. Kristallabscheidung und Orangefärbung der Lösung. Nach zwei Tagen wurde mit H_2O verdünnt, die Benzollösung mit n-HCl ausgeschüttelt und vom schwerlöslichen Hydrochlorid der Base filtriert. Die Benzollösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und gab beim Eindampfen im Vak. 0,45 g Kristalle vom Schmp. 201—202°. Die farblose Substanz wurde mehrfach aus Äthanol-Aceton umkristallisiert und zur Analyse 2 Stdn. bei 78° und 1 Torr über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 204—205°.

$C_{22}H_{20}N_2O_2S_2$. Ber. C 64,68, H 4,93, N 6,86.
Gef. C 64,88, 64,72, H 4,89, 4,88, N 6,64, 6,61.

Reaktion b)

Aus 12,1 g Oxim I wurden nach *Harfenist* und *Magnien*[3] mit $LiAlH_4$ 10,5 g Hydrochlorid erhalten. Das Salz wurde fein gepulvert, mit NH_3 versetzt und mit Äther behandelt. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung lieferte 8,5 g Base vom Schmp. 122—123°.

Zur Reinigung wurden 0,32 g in 5 ml Benzol gelöst und wie bei Reaktion a) auf Al_2O_3 chromatographiert. Die mittlere Zone wurde durch ihre hellblaue Fluoreszenz erkannt, herausgeschnitten und mit Äthanol eluiert. Der Rückstand der alkohol. Lösung wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und zur Mikro- und IR-Analyse 2 Stdn. bei 78° und 1 Torr über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 124—125°.

$C_{15}H_{14}N_2S$. Ber. C 70,83, H 5,55, N 11,01.
Gef. C 71,11, 70,97, H 5,54, 5,66, N 10,96, 11,03.

Tosylat: 0,5 g der Base III und 0,56 g Tosylchlorid wurden genau nach der unter Reaktion a) beschriebenen Vorschrift umgesetzt. Als einziger Unterschied fiel in diesem Falle kein schwerlösliches Hydrochlorid der Base aus. 0,5 g rohes Tosylat wurden durch dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol-Aceton gereinigt. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 78° und 1 Torr über P_2O_5 getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 183,5—184,5.

$C_{22}H_{20}N_2O_2S_2$. Ber. C 64,68, H 4,93, N 6,86.
Gef. C 64,72, 64,77, H 5,12, 5,04, N 6,95, 6,98.

Reaktion d)

4,10-(α-Aminotrimethylen)-phenthiazin durch Aminierung des Bromids: Das aus 2,7 g 4,10-(α-Hydroxytrimethylen)-phenthiazin vom Schmp. 126 bis 126,5° hergestellte Bromid[2] wurde sofort nach seiner Isolierung in ein Bombenrohr von 1,5 cm Durchmesser und 40 cm Länge gebracht. Nach Kühlung auf — 60° wurde NH_3 eingeleitet, bis das Rohr eine ca. 10 cm hohe Schicht von flüssigem NH_3 enthielt. Nach Zuschmelzen wurde 15 Stdn. auf 40° erwärmt, wieder gekühlt, das Rohr geöffnet und NH_3 verdampft. Der Bombeninhalt wurde mit Benzol und H_2O gelöst, die Benzollösung mit n-HCl extrahiert und aus dem mit Äther gewaschenen sauren Extrakt die Base mit NH_3 gefällt und ausgeäthert. 1,4 g Ätherrückstand (52% d. Th.) Base II vom Schmp. 119—121°.

Durch Reinigung wie bei Reaktion a) wurde der Schmp. auf 121—122° erhöht. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 78° und 1 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{15}H_{14}N_2S$. Ber. C 70,83, H 5,55, N 11,01.
Gef. C 71,14, 71,25, H 5,44, 5,62, N 11,12.

Tosylat: Durch Umsetzung der Base II (Reaktion d) mit Tosylchlorid, wie unter Reaktion a) beschrieben, wurde ein farbloses Tosylat vom Schmp. 204—205° erhalten.

Wir danken Herrn Ing. Dr. *J. Derkosch* (Organisch-chemisches Institut) für Ausführung und Diskussion der IR-Spektren.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* an unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik *Promonta* GmbH., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Über die Darstellung von Polyenen, 2. Mitt.:*

Kondensation von Carbonylverbindungen mit Geranylbromid nach Wittig

Von

F. Dallacker, F. Kornfeld und **Maria Lipp**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Das aus der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Geranyltriphenyl-phosphoniumbromid erhaltene Ylen läßt sich mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Carbonylverbindungen in guten Ausbeuten unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylphosphin-oxyd kondensieren.

Eine Reihe von Naturprodukten fällt durch eine besondere Regelmäßigkeit hinsichtlich des Aufbaus ihrer Kohlenstoffketten und ihrer Ringgruppierung auf. Denkt man sich diese Substanzen formell in ihre kleinsten Bestandteile zerlegt, so findet man als Grundsystem einen Baustein, bestehend aus vier Kohlenstoffatomen mit einer Methylverzweigung, das Isoprengerüst. Sieht man von den technischen Verwendungsmöglichkeiten der sog. Polyterpene, des Kautschuks und der Guttapercha ab, und bedenkt allein die für den Organismus wichtigen Funktionen der Vitamine A[1], K[2] und der Ubichinone, einer von *R. A. Morton*[3] aufgefundenen und in ihrer Konstitution aufgeklärten Stoffklasse[4], deren Fehlen zu Mangelerscheinungen führt, so erkennt man auch ohne Berücksichtigung der Steroide die physiologische Bedeutung,

* 1. Mitt.: *M. Lipp* und *F. Dallacker*, Chem. Ber. **90**, 1730 (1957).

[1] *I. Heilbron* und *B. C. L. Weedon*, Bull. soc. chim. France **1958**, 83.

[2] *O. Isler*, Angew. Chem. **71**, 7 (1959).

[3] *G. N. Festenstein, F. W. Heaton, J. S. Lowe* und *R. A. Morton*, Biochem. J. **59**, 558 (1955); *A. M. Pumphrey, E. R. Redfearn* und *R. A. Morton*, ebenda **70**, 1 P (1958); Nature [London] **182**, 1764 (1958).

[4] *R. Rüegg, U. Gloor, R. N. Goel, G. Ryser, O. Wiss* und *O. Isler*, Helv. Chim. Acta **42**, 2616 (1959).

die vielen Isoprenabkömmlingen zukommt. Die Biosynthese des Squalens und damit die einiger Steroide scheint nach Auffinden neuer unter die Isoprenregel fallender Verbindungen, wie z. B. der Mevalonsäure und ihres Lactons[5], des Isopentenyl-phosphats oder des Farnesyl-pyrophosphats, anläßlich weiterer Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen[6] der Aufklärung entgegenzusehen. Bei Durchsicht der Literatur fand man keinerlei Angaben über die Synthese heterocyclischer Verbindungen, die Isoprenbausteine enthalten. Da auch den Heterocyclen, vor allen Dingen den Pyridinabkömmlingen mit bestimmten funktionellen Gruppen, physiologische Bedeutung zukommt, erschien es uns reizvoll, Substanzen darzustellen, die sowohl das Pyridin-, das Furan- oder das Thiophenringsystem als auch Seitenketten besitzen, die auf Grund ihrer konstitutionellen Anordnung unter die Isoprenregel[7] fallen.

Zur Bildung der Polyene sahen wir von der Anwendung klassischer Methoden der Kohlenstoffkettenverlängerung ab, einmal, weil diese mehr oder weniger Substanzgemische liefern, zum andern wollten wir die Grenze der Anwendbarkeit des von *G. Wittig*[8] entwickelten Verfahrens kennenlernen.

Zur Darstellung des Geranyl-triphenylphosphoniumbromides[9] kann man vom Linalool und vom Geraniol ausgehen. Unter der Einwirkung von Phosphortribromid auf Linalool in Petroläther bei — 30° bildet sich zunächst das Bromid, das dann eine anionomere Umlagerung, Allylumlagerung, zum Geranylbromid eingeht. Da das Geranylbromid sich selbst bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise zersetzt, wurde das Rohbromid mit Triphenyl-phosphin in benzolischer Lösung umgesetzt; an Stelle des Bromides kann auch das noch schneller reagierende Jodid verwendet werden. Die Geranyl-triphenylphosphoniumsalzbildung erfolgt glatt und in guter Ausbeute. Das Salz geht bei der Umsetzung mit ätherischer Phenyl-lithium-Lösung als Protonenacceptor in Lösung und in einer Gleichgewichtsreaktion bildet sich das rotbraun gefärbte, in Äther lösliche Triphenylphosphinalkylen, welches ein Re-

[5] *J. M. Stewart* und *D. W. Wolley*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4951 (1959).

[6] *F. Lynen*, *B. W. Agranoff*, *H. Eggerer*, *U. Henning* und *E. M. Möslein*, Angew. Chem. **71**, 657 (1959); *F. Lynen* und *H. Eggerer*, Ann. Chem. **630**, 58 (1960); *R. Tschesche* und *H. Machleidt*, Ann. Chem. **631**, 61 (1960).

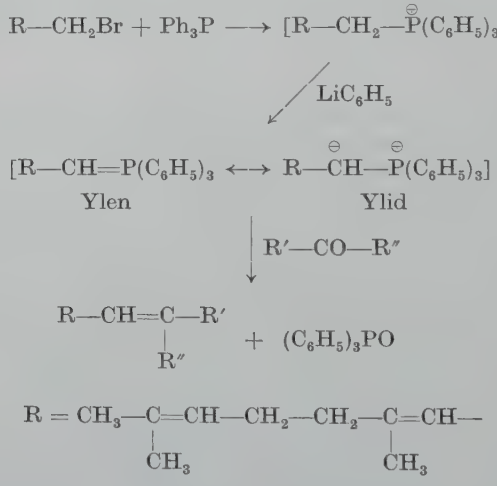
[7] *L. Ruzicka*, Experientia [Basel] **9**, 357 (1953); Proc. Roy. Soc. [London] **1959**, 341.

[8] *G. Wittig*, Experientia [Basel] **12**, 41 (1956); Angew. Chem. **68**, 505 (1956); Festschrift A. Stoll, (Basel 1957), 48; *J. Levisalles*, Bull. soc. chim. France **1958**, 1021; *U. Schöllkopf*, Angew. Chem. **71**, 260 (1959); *A. W. Johnson*, J. Org. Chem. **24**, 282 (1959); **25**, 183 (1960); *T. W. Campbell* und *R. N. McDonald*, J. Org. Chem. **24**, 1246, 1969 (1959); *M. C. Henry* und *G. Wittig*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 563 (1960).

[9] *O. Isler*, *H. Gutmann*, *H. Lindlar*, *M. Montavon*, *R. Rüegg*, *G. Ryser* und *P. Zeller*, Helv. Chim. Acta **39**, 463 (1956).

sonanzhybrid zweier mesomerer Formen, der Ylid- und der Ylen-Form vorstellt. Das nucleophile Resonanzhybrid ist zur Addition an Carbonylgruppen und anderer polarisierte Systeme befähigt. Man hat sich diese Reaktion so vorzustellen, daß sich die polarisierte Carbonylgruppe mit der Ylenform zu einer Verbindung mit Betainstruktur vereinigt. Als nächste Stufe wird die Bildung eines Vierringes unter Ladungsaustausch angenommen. Auf Grund der Elektronegativitätsunterschiede (P = 2,1, C = 2,5 und O = 3,5) ist die Tendenz des Phosphors, sich mit dem Sauerstoff zu kombinieren, größer als die des Kohlenstoffs und es fällt Triphenylphosphinoxyd aus, das wieder mit einer ätherischen Lösung von Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden kann. Das ätherische Filtrat wird eingeengt und das zurückbleibende Olefin durch Vakuumsdestillation gereinigt.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen



Durch die Kondensation des Geranyliden-triphenylphosphins mit dem Pyridin-2-, Pyridin-3- und dem Pyridin-4-aldehyd entstehen die 1-[Pyridyl-(2)]-, 1-[Pyridyl-(3)]- und 1-[Pyridyl-(4)]-4,8-dimethyl-nonatriene-(1,3,7). Die Acetyl-pyridine setzen sich gleichfalls mit dem *Wittig*-Reagens um und liefern die gut destillativ zu reinigenden 1-[Pyridyl-(2)]-, 1-[Pyridyl-(3)]- und 1-[Pyridyl-(4)]-1,4,8-trimethyl-nonatriene-(1,3,7). Auch die Polyene aus den übrigen Aldehyden sind nach diesem Verfahren leicht darstellbar. Versuche, Campher nach *Wittig* umzusetzen, schlugen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, fehl, dagegen reagierte Campherchinon mit dem Geranyliden-triphenylphosphin; doch führte die Aufarbeitung zu einem Gemisch, dessen Trennung uns bisher noch nicht gelang.

Übersicht über die dargestellten Polyene CH_3 $C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH-C-R'$ (mit R'' an der letzten Doppelbindung)

Nr.	R	R″	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Ausb. % d. Th.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C	% H
I	$(CH_3)_2C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH-$	H	169–175/4	1,5443	43,4	$C_{20}H_{32}$	272,4	Ber.	88,19	11,84
								Gef.	87,98	11,55
II	α-Pyridyl	H	153–157/3	1,5936	63,1	$C_{16}H_{21}N$	227,3	Ber.	84,54	9,31
								Gef.	84,22	9,29
III	β-Pyridyl	H	160–165/5	1,5765	67,5	$C_{16}H_{21}N$	227,3	Gef.	84,50	9,12
IV	γ-Pyridyl	H	142–146/3	1,5900	61,4	$C_{16}H_{21}N$	227,3	Gef.	84,10	9,10
V	α-Pyridyl	CH_3	155–156/2	1,5857	47,6	$C_{17}H_{23}N$	241,4	Ber.	84,58	9,60
								Gef.	84,56	9,41
VI	β-Pyridyl	CH_3	148–153/2	1,5731	59,5	$C_{17}H_{23}N$	241,4	Gef.	84,58	9,59
VII	γ-Pyridyl	CH_3	162–167/2	1,5752	53,0	$C_{17}H_{23}N$	241,4	Gef.	84,34	9,29
VIII	α-Furyl	H	125–127/3	1,5736	80,7	$C_{15}H_{20}O$	216,3	Ber.	83,29	9,31
								Gef.	83,09	9,14
IX	α-Thienyl	H	150–153/3	1,5994	71,5	$C_{15}H_{20}S$	232,4	Ber.	77,52	8,67
								Gef.	77,30	8,59
X	p-Chlorphenyl	H	154–158/1	1,5918	61,5	$C_{17}H_{21}Cl$	260,8	Ber.	78,29	8,12
								Gef.	78,00	7,99
XI	p-Cumyl	H	182–185/4	1,5665	75,0	$C_{20}H_{28}$	268,4	Ber.	89,50	10,52
								Gef.	89,23	10,28
XII	3,4-Methylendioxyphenyl	H	158–163/3	1,5922	59,0	$C_{18}H_{22}O_2$	270,4	Ber.	79,95	8,20
								Gef.	80,05	8,28

Experimenteller Teil

Geranylbromid[9]

Eine Lösung von 77,12 g (0,5 Mol) frisch destill. Geraniol oder Linalool in 200 ccm Petroläther (Sdp. 35—70°) und 10 ccm wasserfr. Pyridin wird unter Rühren innerhalb von 1—2 Stdn. mit 60 g PBr_3, gelöst in 75 ccm Petroläther, tropfenweise bei einer Temp. von — 30 bis — 25° versetzt. Nach der letzten Zugabe setzt man das Rühren bei der angegebenen Temp. noch 1 Stde. fort, gießt den Kolbeninhalt auf Eis und trennt die Petrolätherschicht ab. Das rohe Geranylbromid kann aus der neutral gewaschenen und mit $CaCl_2$ getrockneten Lösung durch Vertreiben des Petroläthers unter vermindertem Druck, wobei die Wasserbadtemperatur 30° nicht übersteigen soll, als gelb gefärbtes Öl erhalten werden.

Geranyl-triphenylphosphoniumbromid

Zu 131 g Triphenylphosphin, gelöst in ca. 750 ccm Benzol, tropft man unter Rühren innerhalb weniger Min. das Rohgeranylbromid. Die bereits nach einigen Min. beginnende Kristallisation des Phosphoniumbromides ist nach 6—8 Stdn. beendet. Man filtriert das Salz ab, wäscht es gut mit Petroläther und trocknet es im Exsiccator bei 1 Torr und 40°. Ausb. an nicht umkristallisiertem Geranyl-triphenylphosphoniumbromid: 141 g (Schmp. 186°).

Bildung der Olefine

Umsetzung mit Pyridin-2-aldehyd; 67,5 g pulv. Geranyl-triphenylphosphoniumbromid werden unter intensivem Rühren in 1 l wasserfr. Äther suspendiert und tropfenweise mit 156 ccm einer n äther. Phenyl-lithiumlösung[10] versetzt. Nachdem das Bromid in Lösung gegangen ist, beginnt man mit der Zugabe von 15 g frisch destill. Pyridin-2-aldehyd. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man den sich entfärbenden Kolbeninhalt noch 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen Triphenylphosphin ab und reinigt das nach Vertreiben des Äthers zurückbleibende Olefin durch Destillation unter vermindertem Druck.

Nach dieser Vorschrift wurden sämtliche in der Tabelle aufgeführten Kondensationen vorgenommen. Feste Aldehyde, wie z. B. das Piperonal, werden in äther. Lösung zugesetzt.

IR-Spektren

Die Aufnahmen wurden mit dem Leitzgerät (NaCl-Prisma) angefertigt. Der Geranylidenrest macht sich in den IR-Spektren der von uns dargestellten Verbindungen durch eine starke Absorptionsbande von 3,30—3,51 μ mit Schultern bei 3,29, 3,36 und 3,51 μ bemerkbar. Diese Absorptionen werden durch C—H- und =CH-Valenz-Schwingungen verursacht. Die C=C-Valenzschwingung führt zu einer mittelstarken bis starken Bande bei 6,09—6,11 μ, während die Deformationsschw. der CH_2- und der CH_3-Gruppen eine mittelstarke Absorption bei 6,85—6,91 μ und von 7,24—7,26 μ bewirkt. Die =CH-Waggingschw. finden sich bei 10,35—10,40 μ, also im Gebiet der trans-Olefine mit der CH=CH-Anordnung. Wird zur *Wittig*-Reaktion ein Keton, z. B. Acetyl-pyridin, verwendet, so entsteht unter Substitution eines Wasserstoffatomes eine CH_3-Gruppierung, die im Bereich um 10,40 μ keine Absorptionsbande mehr verursacht. Da im Gebiet der cis-Olefine (13,0—14,5 μ) keine Banden auftauchen, möchten wir annehmen, daß die von uns dargestellten

[10] Org. React. **8**, 286 (1954).

Polyene in all-trans-Form vorliegen. Jedenfalls gelang es uns nicht, die cis-Form im Gemisch mit der trans-Verbindung nachzuweisen.

1-Pyridyl-nonatriene-(1, 3, 7) (II—VII): Zusätzlich zu den oben angegebenen Absorptionen weisen die Polyene die für das Pyridinsystem charakteristischen Banden auf, außer Verstärkung der C=C-Valenzschw. bei 6,09 μ, bedingt durch die Konjugation mit dem heterocyclischen System, treten Banden von 6,28—6,33 μ und von 6,69—6,81 μ (C=C_{Ring}-Schw.), bei 6,39 bis 6,50 μ (C—N-Valenzschwg.) und die CH-Waggingschw. für Pyridyl-(2)-derivate von 12,85—13,00 μ und bei 13,50 μ, für Pyridyl-(3)-abkömmlinge von 12,25—12,65 μ und von 14,00—14,10 μ — diese mittelstarke bis starke Bande scheint für die Pyridin-(3)-verbindungen charakteristisch zu sein, — ferner für Pyridyl-(4)-reste von 12,22—12,50 μ in Erscheinung.

1-[Furyl-(2)]- und 1-[Thienyl-(2)]-4,8-dimethyl-nonatriene-(1, 3, 7) (VIII, IX): Der Furanring zeigt C—O-Banden bei 9,85, 10,78 und 11,29 μ, ferner eine breite Absorption bei 13,7 μ, während das Spektrum des Thienylderivates nur eine starke Absorption bei 14,45 aufweist.

1-[p-Chlorphenyl]-,1-[p-Isopropylphenyl]- und 1-[3, 4-Methylendioxyphenyl]-4,8-dimethyl-nonatriene-(1,3,7) (X—XII): Auch hier erscheinen die C=C_{Ring}-Schw. von 6,25—6,28 und von 6,60—6,72μ, ferner verursacht der Methylendioxyring C—O—C-Schw. bei 8,05, 9,62 und 10,70 μ. CH-Waggingschw. sind bei dem p-Chlorphenylderivat bei 11,89 und 12,40 μ (1,4-Disubstitution), beim p-Isopropylphenyl-olefin bei 11,85 und 12,30 μ sowie im Spektrum des Methylendioxyphenyl-derivates von 12,27 und 12,52 μ zu finden.

Das Verhalten von Bor(III)-chlorid in Phosphoroxychloridlösungen*[1]

Von

M. Baaz, V. Gutmann und **L. Hübner**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1960)

In $POCl_3$-Lösung kann BCl_3 auch an die stärksten Akzeptoren kein Chloridion abgeben. Mit Chloridionendonoren erfolgt die Bildung von $[BCl_4]^-$, und zwar vollständig bei großen Kationen (Et_4N^+) und unvollständig bei kleinen Kationen (K^+, Rb^+, Cs^+). BCl_3 ist in $POCl_3$ bei Konzentrationen zwischen 10^{-2} und 10^{-1} Mol/l geringfügig dissoziiert:

$$BCl_3 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons [POCl_2]^+ + [BCl_4]^-;\ K \sim 3 \cdot 10^{-7}.$$

Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen[1] wird nun das Verhalten von Bor(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid gegenüber Chloridionendonoren und -akzeptoren beschrieben.

Zur Darstellung der Verbindung $BCl_3 \cdot POCl_3$ wurde BCl_3 (Schuchardt) im Hochvakuum in $POCl_3$ eindestilliert und das überschüssige $POCl_3$ im Hochvakuum entfernt[2].

Die Darstellung und Reinigung der übrigen Substanzen[3, 4, 5] sowie die Durchführung konduktometrischer[4], potentiometrischer[6, 7] und spektrophotometrischer[8] Untersuchungen wurde früher beschrieben.

---

* Zugleich 22. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 21. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *M. Y. A. Talaat*, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

[2] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

[3] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

[4] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

[5] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

[6] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

[7] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem., **89**, 724 (1958).

[8] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

Konduktometrische Titrationen

Bei der Zugabe von Et_4NCl zu BCl_3 ($c \sim 3 \cdot 10^{-2}$) steigt die Leitfähigkeit unter Bildung einer Ionenverbindung bis zum Äquivalenzpunkt

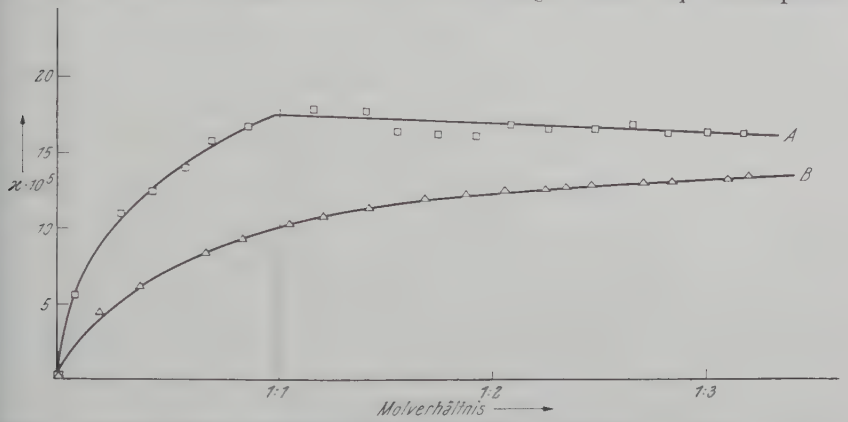


Abb. 1. Konduktometrische Titrationen von BCl_3 mit Et_4NCl (A) und $FeCl_3$ (B) in $POCl_3$. Ausgangskonzentrationen $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ (A) und $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ (B)

1:1 stark an und bleibt dann konstant, da die gebildete Ionenverbindung und Et_4NCl etwa gleich stark dissoziiert sind (Abb. 1). Bei der umge-

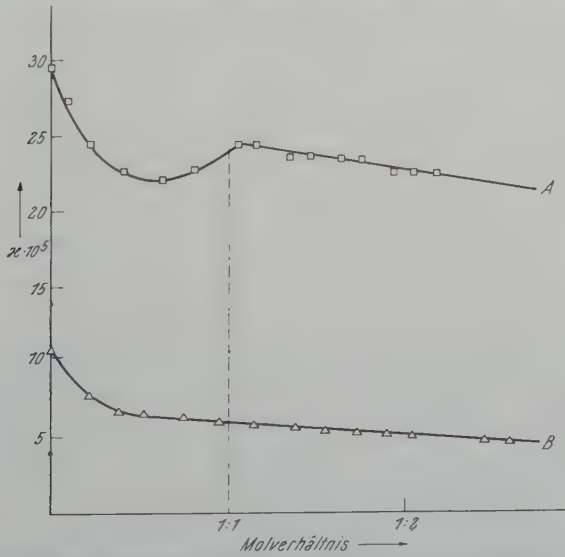


Abb. 2. Konduktometrische Titrationen von (A) Et_4NCl ($c = 5{,}3 \cdot 10^{-2}$) mit BCl_3 ($c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$) und (B) $FeCl_3$ ($c = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$) mit BCl_3 ($c = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$) in $POCl_3$

kehrten Titration folgt auf einen gegen die Abszisse konvexen Kurventeil, der durch die Konkurrenz von Verdünnung und Komplexbildung bedingt ist, nach scharfem Knick bei 1:1 ein langsamer Abfall (Abb. 2).

Demnach folgt bei Zugabe eines starken Chloridionendonors wie Et_4NCl die Bildung eines nicht oder nur wenig solvolysierten Komplexes $[Et_4N]^+$ $[BCl_4]^-$.

Bei Zugabe von $FeCl_3$ zu BCl_3-Lösungen (Abb. 1) sowie bei der umgekehrten Titration (Abb. 2) beobachtet man nur Verdünnungs- bzw. Konzentrationseffekte und keine Hinweise für die Abgabe eines Chloridions durch BCl_3.

Löslichkeitsuntersuchungen

Die Bildung von $[BCl_4]^-$ mit Et_4NCl ist nicht überraschend. Um zu überprüfen, ob ebenso wie in Nitrobenzol[9] ($DK = 36{,}5$) und SO_2[10] ($DK = 13{,}8$) auch in $POCl_3$ ($DK = 13{,}9$) Alkalitetrachloroborate beständig sind, wurden Einwaagen von BCl_3 und MeCl (Me = K, Rb, Cs), die 0,1 m Lösungen entsprachen, mit $POCl_3$ gerührt und die nach höchstens 3 Stunden eingestellte Endleitfähigkeit mit analogen Lösungen bzw. Gemengen von BCl_3 in $POCl_3$ bzw. MeCl + $POCl_3$ verglichen. Während Bor(III)-chlorid bis $c \sim 3 \cdot 10^{-1}$ löslich ist, sind KCl, RbCl und CsCl kaum löslich, die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen liegen bei 6 bis $10 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$. In Gegenwart von Bor(III)-chlorid löst sich dagegen ein Teil des Metallchlorides auf und die Leitfähigkeiten steigen um 1 bis 1,5 Zehnerpotenzen auf 9 bis $17 \cdot 10^{-3}$. Dabei ist die Ordnung der spezifischen Leitfähigkeit K > Rb > Cs.

Tabelle 1. Überprüfung der Löslichkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen

MeCl	Spezifische Leitfähigkeit in $POCl_3$ bei $c \sim 0{,}1$ mol/l		
	BCl_3 allein	MeCl	MeCl + BCl_3 (1:1)
KCl	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
RbCl		$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9 \cdot 10^{-3}$
CsCl		$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$8{,}8 \cdot 10^{-3}$

Leitfähigkeitsmessungen in konzentrierten Lösungen

Zur Abschätzung der Leitfähigkeit in konzentrierten Lösungen wurden die Anfangswerte der konduktometrischen Titrationen und der Löslichkeitsuntersuchungen verwendet und durch einige in der gleichen Weise gewonnenen Werte ergänzt. Im untersuchten Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l läßt sich bei Annahme einer binären Dissoziation nach dem *Oswald*schen Verdünnungsgesetz unter Vernachlässigung des Leitfähigkeitskoeffizienten und der Aktivitätskoeffizienten, die sich

[9] *E. L. Muetterties*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 355 (1960).

[10] *D. E. Burge, H. Freund* und *T. H. Norris*, J. physic. Chem. **63**, 1969 (1959).

erfahrungsgemäß näherungsweise herausheben[2, 4, 11], die Dissoziationskonstante abschätzen. Die Werte liegen bei $p_K = 6{,}7$ bzw. $K \sim 3 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen in mäßig konzentrierten BCl_3-Lösungen*

log c	log Λ	log K
— 1,52	— 0,92	— 6,76
— 0,89	— 1,20	— 6,69
— 0,94	— 1,14	— 6,62
— 0,94	— 1,15	— 6,64
— 0,96	— 1,11	— 6,58
— 0,72	— 1,21	— 6,78

* Für Λ_0 wurde 50 (Richtwert für Ionen mittlerer Größe in $POCl_3$) gesetzt.

Potentiometrische Titrationen

Eine $2 \cdot 10^{-2}$ m BCl_3-Lösung zeigt gegen Tetraäthylammoniumchloridlösung ein Potential von 1000 mV. Bei der Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid beobachtet man einen deutlichen Sprung beim Äquivalenzpunkt 1:1. Das Endpotential liegt bei 450 mV, die Sprunghöhe beträgt dementsprechend 550 mV (Abb. 3). Daraus folgt die Bildung eines Chlorokomplexes $[BCl_4]^-$ und ein beträchtlicher Unterschied der Chloridionenaktivität zwischen BCl_3 und $[BCl_4]^-$-Lösungen. Der Komplex sollte also in $POCl_3$-Lösungen stabil sein.

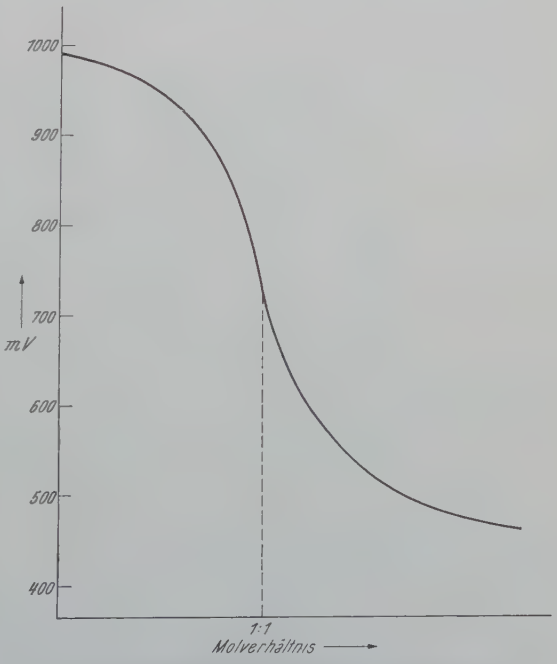


Abb. 3. Potentiometrische Titrationen von Et_4NCl ($c = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$) mit BCl_3 ($c = 3{,}3 \cdot 10^{-1}$) in $POCl_3$

Das Potential einer 10^{-1} m BCl_3-Lösung gegen 1 m $SbCl_5$-Lösung beträgt andererseits nur

[11] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 744 (1959).

250 mV. Bei der Titration mit $SbCl_5$ ergibt sich kein Sprung, sondern die typische Verdünnungskurve; das Potential sinkt zuerst stark, dann immer schwächer gegen 100 mV ab (Abb. 4). Eine Abgabe eines Chloridions gegenüber starken Akzeptoren läßt sich potentiometrisch nicht nachweisen.

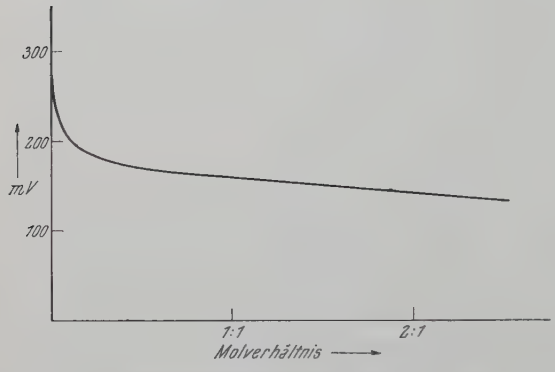


Abb. 4. Potentiometrische Titration von BCl_3 ($c = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$) mit $SbCl_5$ ($c = 4{,}0 \cdot 10^{-1}$) in $POCl_3$

In Tab. 3 sind die Ergebnisse potentiometrischer Titrationen an einigen wichtigen Akzeptoren zusammengestellt. Man sieht, daß BCl_3, gleichgültig, ob man Anfangspotential oder Sprunghöhe in Betracht zieht, neben $SbCl_5$ und $FeCl_3$ zu den stärksten Akzeptoren gegenüber Chloridionen zählt und dementsprechend auch kein Chloridionendonor ist.

Tabelle 3. Anfangs- und Endpotentiale sowie Sprunghöhe bei potentiometrischen Titrationen einiger Akzeptoren mit starken Akzeptoren ($SbCl_5$, $FeCl_3$) bzw. Cl^--Ionendonoren (Et_4NCl)[1, 6, 7]

Kombination	Anf.-Pot.	End-Pot.	Potentialdifferenz
$SbCl_5$—Et_4NCl*	1200—1000	400—200	800
$FeCl_3$—Et_4NCl	1000	100	900
BCl_3—Et_4NCl	1000	450	550
$TiCl_4$—Et_4NCl*	450—700	150—100	300—600
$AlCl_3$—Et_4NCl	500	100	400
$SnCl_4$—Et_4NCl	750	550	200
$FeCl_3$—$SbCl_5$	100	0	100
BCl_3—$SbCl_5$	250	100	150
$TiCl_4$—$FeCl_3$*	400—500	160—150	250—450
$AlCl_3$—$FeCl_3$**	650	50	600

* Verschiedene Konzentrationen.
** Unveröffentlicht.

Spektrophotometrische Untersuchungen (Abb. 5)

$FeCl_3$ zeigt neben BCl_3 im Verhältnis 1:1 bei Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-3}$ das rote $FeCl_3$-Spektrum, BCl_3 kann also an $FeCl_3$ kein Chloridion abgeben. Liegt $FeCl_3$ neben Et_4NCl und BCl_3 im Verhältnis 1:1:1 vor,

so zeigt sich fast quantitativ das gelbe $[FeCl_4]^-$-Spektrum[3, 8, 12, 13]; das Gleichgewicht

$$FeCl_3 + [BCl_4]^- \rightleftharpoons [FeCl_4]^- + BCl_3$$

liegt auf der rechten Seite, da BCl_3 als Akzeptor wesentlich schwächer ist als $FeCl_3$. Setzt man zu solchen Lösungen dagegen BCl_3 im Überschuß

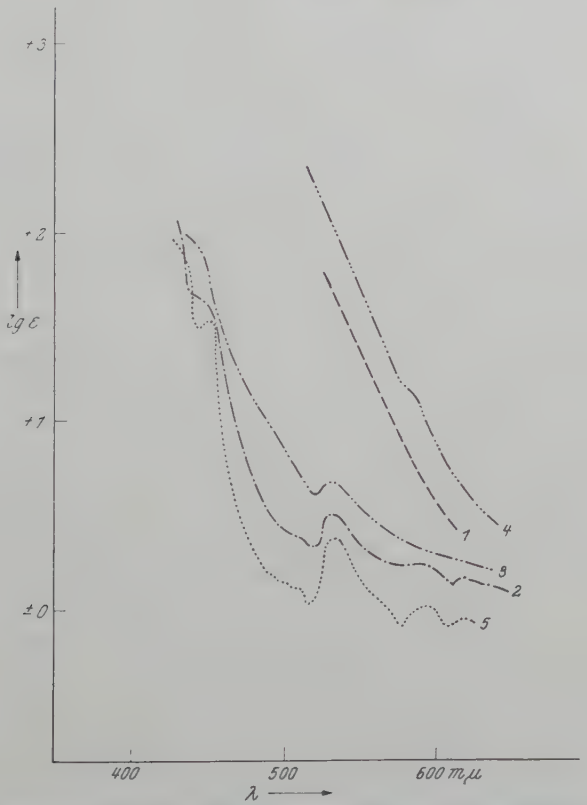


Abb. 5. Der charakteristische Teil des $FeCl_3$-Spektrums zwischen 400 und 600 mμ in Gegenwart von BCl_3 und Et_4NCl. Die Konzentrationen liegen durchweg bei 10^{-2} Mol/l

1 — — — — $FeCl_3 + BCl_3$ 1 : 1
2 — · — · — $FeCl_3 + Et_4NCl + BCl_3$ 1 : 1 : 1
3 — · · — · · — $FeCl_3 + Et_4NCl + BCl_3$ 1 : 1 : Überschuß
4 — · · · — · · · $FeCl_3$
5 · · · · · · · · · $FeCl_3 + KCl$ 1 : 1

zu, so liegt die $[FeCl_4]^-$-Kurve bereits bei höheren Extinktionen, enthält also Anteile an rotem $(FeCl_3)_{solv.}$[3, 8]. Der Unterschied in der Chloridionenaffinität zwischen $FeCl_3$ und BCl_3 kann also andererseits nicht mehr als 2—3 Größenordnungen ausmachen. Nach diesen Untersuchungen steht

[12] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).
[13] *H. L. Friedman*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

BCl_3 hinsichtlich der Akzeptorstärke gegenüber Cl^--Ionen in $POCl_3$ gleich hinter den stärksten Akzeptoren $SbCl_5$ und $FeCl_3$ und noch vor $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ und den anderen bekannten *Friedel-Crafts*-Katalysatoren[3].

Diskussion

BCl_3 ist zwar gegenüber O- und N-Koordination ein stärkerer Akzeptor als BF_3[14–16], andererseits ist aber die B—Cl-Bindung schwächer als die B—F-Bindung[17], so daß bei Koordination eines starken Donors eine Ionisation möglich ist. Dementsprechend ist auch die Tendenz zur Bildung von Tetrachloroboraten nicht sehr ausgeprägt. Erst in neuerer Zeit konnten solche mit Sicherheit dargestellt und identifiziert werden[18–21]; fast durchweg handelt es sich dabei um Salze mit großen Kationen. In Phosphoroxychlorid, einem Lösungsmittel mit starken Donoreigenschaften am Sauerstoff[22, 23], jedoch nur geringer Stärke als Chloridionendonor[24, 25], sind dementsprechend grundsätzlich folgende Reaktionsmöglichkeiten gegeben:

1. Bildung einer O-koordinierten Verbindung mit dem Lösungsmittel.
2. Teilweise Dissoziation einer solchen Verbindung unter Abgabe von Chloridionen.
3. Bildung von Tetrachloroborationen.

Die Koordinationsverbindung $BCl_3 \cdot POCl_3$ ist schon längere Zeit bekannt[26] und neuerdings näher untersucht worden[27, 28]. Die Größenordnung der Leitfähigkeitswerte für diese Verbindung in $POCl_3$ schließen sowohl eine undissoziierte Koordinationsverbindung, als auch das Vorliegen einer vollständig ionisierten Verbindung ($[BCl_4]^- \cdot [POCl_2]^+$ oder $[POCl_3 \cdot BCl_2]^+ \cdot Cl^-$) aus. Die Dissoziationskonstante beträgt unter An-

[14] *H. C. Brown* und *R. R. Holmes*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2173 (1956).
[15] *C. M. Bax*, *A. R. Katritzky* und *L. E. Sutton*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1258.
[16] *M. F. Lappert*, Abstr. Conf. Coord. Chem., London 1959.
[17] *D. R. Martin*, Chem. Revs. **34**, 461 (1944).
[18] *T. C. Waddington* und *F. Klauber*, Naturwiss. **46**, 578 (1959).
[19] *W. Kynaston* und *H. S. Turner*, Proc. Chem. Soc. [London] **1958**, 304.
[20] *E. L. Muetterties*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6563 (1957).
[21] *M. F. Lappert*, Proc. Chem. Soc. [London] **1957**, 121.
[22] *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2290 (1959).
[23] *P. O. Kinell*, *I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta chem. Scand. **13**, 1159 (1959).
[24] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).
[25] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).
[26] *G. Gustavson*, Ber. dtsch. chem. Ges., **4**, 975 (1871).
[27] *A. B. Burg* und *M. K. Ross*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1637 (1943).
[28] *R. R. Holmes*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 266 (1960).

nahme einer binären Dissoziation etwa $3 \cdot 10^{-7}$. Sie ist also mindestens um 7 Zehnerpotenzen größer als die des reinen Lösungsmittels[2], gleichzeitig aber um 3—4 Zehnerpotenzen kleiner als die einer Ionenverbindung mit entsprechender Ionengröße[29]. Der *Bjerrum*schen Dissoziation muß also ein chemisches Gleichgewicht überlagert sein. Auch unreagiertes BCl_3 ist in verdünnten $POCl_3$-Lösungen nicht zu erwarten. Die Verbindung $BCl_3 \cdot POCl_3$ läßt sich aus $POCl_3$ durch Zugabe eines Überschusses von BCl_3 darstellen[27], ist also um so mehr in einem großen Überschuß an $POCl_3$ zu erwarten. Auch zeigen Dampfdruckmessungen in $POCl_3$-reichen BCl_3—$POCl_3$-Gemischen den Dampfdruck des $POCl_3$; BCl_3 ist also vollständig zur Verbindung umgesetzt[30].

Als Ursache für die der Leitfähigkeit zugrunde liegende Dissoziation kommen also nur

$$BCl_3 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons [BCl_2\,POCl_3]^+ + Cl^-$$

oder

$$BCl_3 \cdot POCl_3 \rightleftharpoons [BCl_4]^- + [POCl_2]^+$$

in Frage. Die konduktometrischen und potentiometrischen Titrationen sowie die spektrophotometrischen Messungen zeigen, daß BCl_3 in $POCl_3$ gegenüber starken Akzeptoren wie $FeCl_3$ und $SbCl_5$ kein Chloridion abgeben kann. Dagegen führt der Zusatz eines Chloridionendonors wie Et_4NCl zur Bildung einer stark leitenden Ionenverbindung $[Et_4N]^+[BCl_4]^-$; der $[BCl_4]^-$-Komplex ist nur um wenige Zehnerpotenzen schwächer als $[FeCl_4]^-$. Auf Grund potentiometrischer, photometrischer und konduktometrischer Vergleiche folgt eine Skala der Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen in $POCl_3$.

$$SbCl_5,\ FeCl_3 > BCl_3 > TiCl_4,\ SnCl_4,\ AlCl_3.$$

BCl_3 gehört also im Falle großer Kationen (Et_4N^+) zu den stärksten Chloridionenakzeptoren in Phosphoroxychlorid. (Bei kleinen Kationen, z. B. K^+, Rb^+, Cs^+ erfolgt dagegen die Bildung des $[BCl_4]^-$-Ions in $POCl_3$ zwar teilweise, aber nicht vollständig.) Es ist daher anzunehmen, daß die der Leitfähigkeit zugrunde liegende Dissoziation zu den Ionen $[BCl_4]^-$ und $[POCl_2]^+$ führt, wobei die geringe Dissoziationskonstante eben eine Folge des kleinen Ionenproduktes des $POCl_3$ ($P \leqq 10^{-14}$)[3] ist. Ob dabei ein Koordinationswechsel von O auf C l^--Koordination erfolgt, wie bei $Cl_5SbOPCl_3$, oder nur eine Chloridbrücke ionisiert wird, läßt sich so lange nicht entscheiden, als die Struktur der Verbindung $BCl_3 \cdot POCl_3$ unbekannt ist; die Struktur einer Ionenverbindung $POCl_2{}^+BCl_4{}^-$ kommt für sie jedenfalls nicht in Frage.

---

[29] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).
[30] *R. Herber*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 792 (1960).

Zu denselben Schlüssen führen schon die Untersuchungen von *Herber*[30, 31] über den Austausch von Radiochlor zwischen BCl_3 und $POCl_3$ in $POCl_3$-reichen und BCl_3-reichen Phasen. Dabei ergab sich vollständiger Austausch im einen, kein Austausch im anderen Fall. Es ist naheliegend, die geringe Menge an $[BCl_4]^-$-Ionen in $POCl_3$-Lösungen für den Austausch verantwortlich zu machen. Daß dieser Austausch nur in $POCl_3$, nicht aber in BCl_3 erfolgt, ist auf den Unterschied in der *DK* beider Medien zurückzuführen. Es gibt zahlreiche Beispiele dafür, daß die Bildung des $[BCl_4]^-$-Ions von der *DK* des Lösungsmittels abhängig ist, z. B. geben primäre Alkylammoniumchloride in Toluol ($DK = 2{,}34$) unter HCl-Entwicklung Additionsverbindungen[32], mit Chloroform ($DK = 5{,}14$) dagegen Ammoniumtetrachloroborate[10]; Benzylamin reagiert mit BCl_3 in Benzol ($DK = 2{,}24$) zur Additionsverbindung[33]; in Dichlormethan findet dagegen Disproportionierung zu Iminbordichlorid und Ammoniumtetrachloroborat statt[34]; auch die Verbindung Pyridin-Bortrichlorid ist in der Schmelze zu 1% dissoziiert[35], in Benzol[15] beträgt der Dissoziationsgrad jedoch nur 10^{-8}. Der Grund für diesen Einfluß des Mediums liegt wahrscheinlich in der Empfindlichkeit des Tetrachloroborat-ions gegen die Polarisationswirkung des Kations. In Lösungsmitteln mit größerer *DK* ist der Einfluß vermindert und die Tetrachloroborate sind dementsprechend stabiler als die Additionsverbindungen.

[31] *R. Herber*, 17. IUPAC-Kongreß München 1959; durch die dort mit Herrn Dr. *Herber* geführte Diskussion wurden wir zu vorliegender Untersuchung angeregt.

[32] *H. S. Turner* und *R. J. Warne*, Chem. and Ind. **1958**, 526.

[33] *C. R. Kinney* und *C. L. Mahoney*, J. org. Chem. **8**, 526 (1943).

[34] *W. Gerrard* und *E. F. Mooney*, Chem. and Ind. **1958**, 1259.

[35] *N. N. Greenwood* und *K. Wade*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 1130.

Synthetische Versuche in der Gruppe hypotensiv wirksamer Alkaloide, 13. Mitt.:

Synthese von *dl*-10-Methyldeserpidin, *dl*-10-Äthoxydeserpidin und *dl*-10-Methylmercapto-deserpidin

Von

M. Protiva, M. Rajšner und **J. O. Jílek**

Aus dem Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juni 1960)

Die durch Umsetzung von 5-Methyltryptamin, 5-Äthoxytryptamin und 5-Methylmercapto-tryptamin (I, R = CH_3, OC_2H_5 bzw. SCH_3) mit dem racemischen Aldehyd-Ester II entstandenen *Schiff*schen Basen wurden durch Natriumborhydrid-Reduktion in Methanol unter gleichzeitiger Cyclisierung und Desacetylierung in die entsprechenden 10-substituierten *dl*-Methyl-2,3-seco-3-oxodeserpidate (IV) übergeführt. Die bei der Einwirkung von 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid in Pyridin erhaltenen Ester V wurden weiter mit Phosphoroxychlorid cyclisiert und die Produkte als Perchlorate (VI) mit Zink in sauerer Lösung zu den entsprechenden 10-substituierten *dl*-Deserpidinen (VII, R = CH_3, OC_2H_5 bzw. SCH_3) reduziert. Mit Hilfe der Chromatographie gelang es in zwei Fällen, aus den Rohprodukten auch die entsprechenden *dl*-3-Isodeserpidine (VIII, R = CH_3 bzw. OC_2H_5) zu isolieren. Zum Unterscheiden der Produkte der normalen Reihe (VII) und der 3-Iso-Reihe (VIII) wurden IR-Spektren und die Papierchromatographie angewendet.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe[1] haben wir auf die Bedeutung der Totalsynthese von Reserpin, ausgearbeitet von *Woodward* und Mitarb.[2], hingewiesen, deren Prinzip zur Darstellung solcher Reserpin-Analogen angewendet werden kann, in deren Struktur der ganze ali-

[1] *L. Novák* und *M. Protiva*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, im Druck (1960).

[2] *R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey* und *R. W. Kierstead*, Tetrahedron **2**, 1 (1958).

cyclische Anteil des Reserpinmolekülskeletts, einschließlich der Konfiguration an den Asymmetriezentren 3, 15, 16, 17, 18 und 20 erhalten bleibt und für die wir die Bezeichnung „Reserpoide" vorgeschlagen haben. Mit Rücksicht auf die bekannte Tatsache, daß die Methoxylgruppe in der Stellung 11 des Reserpinmoleküls für die hypotensive und sedative Wirksamkeit von keiner maßgebenden Wichtigkeit ist (11-Desmethoxyreserpin, d. h. Deserpidin[3], hat ähnliche Wirksamkeit wie Reserpin), ist es ganz natürlich, daß der erste Typ der totalsynthetischen Reserpoide, dem die Aufmerksamkeit gewidmet wird, die im Ring A verschiedentlich substituierten Deserpidine sind. Ausgangssubstanzen für ihre Darstellung sind einerseits die entsprechend Bz-substituierten Tryptamine, andererseits ist es die *Woodward*sche[2] alicyclische Komponente der Reserpinsynthese, d. h. der 2-Carbomethoxy-3-methoxy-4-acetoxy-6-formylcyclohexylessigsäuremethylester (II).

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von drei neuen 10-substituierten rac. Deserpidinen, nämlich den 10-Methyl-, 10-Äthoxy- und 10-Methylmercapto-derivaten der Formel VII ($R = CH_3$, OC_2H_5 und SCH_3) beschrieben. Die Darstellung von 10-substituierten Deserpidinen liegt besonders auf der Hand, und zwar mit Rücksicht auf die relativ einfache Zugänglichkeit der als Ausgangssubstanzen dienenden 5-substituierten Tryptamine (I) mittels der Synthese von *Abramovitch*[4–6]. *Velluz* und Mitarb.[7, 8], die als erste das Prinzip der Synthese von *Woodward*[2] zur Darstellung von Reserpin-Analogen angewendet haben, beschrieben die Eigenschaften von drei 10-substituierten Deserpidinen (durchweg die dem natürlichen Reserpin korrespondierenden linksdrehenden Isomeren), nämlich der 10-Chlor-, 10-Methoxy- und 10-Butoxyverbindungen. Die Einzelheiten der Synthese dieser Stoffe sowie die Eigenschaften der entsprechenden Zwischenprodukte sind bisher nicht publiziert worden; es kann aber angenommen werden, daß das modifizierte Verfahren, das von den genannten Autoren[7] für die Totalsynthese von (—)-Reserpin beschrieben wurde, auch in diesen Fällen zur Anwendung gelangte. Zwei von diesen *Velluz*schen Substanzen[8, 9] erwiesen sich als

[3] *E. Schlittler, P. R. Ulshafer, M. L. Pandow, R. M. Hunt* und *L. Dorfman*, Exper. [Basel] **11**, 64 (1955).

[4] *R. A. Abramovitch* und *D. Shapiro*, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 4589.

[5] *M. Protiva, E. Adlerova, Z. J. Vejdělek, L. Novák, M. Rajšner* und *I. Ernest*, Naturwiss. **46**, 263 (1959).

[6] *E. Adlerová, I. Ernest, V. Hněvsová, J. O. Jilek, L. Novák, J. Pomykáček, M. Rajšner, J. Sova, Z. J. Vejdělek* und *M. Protiva*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 784 (1960).

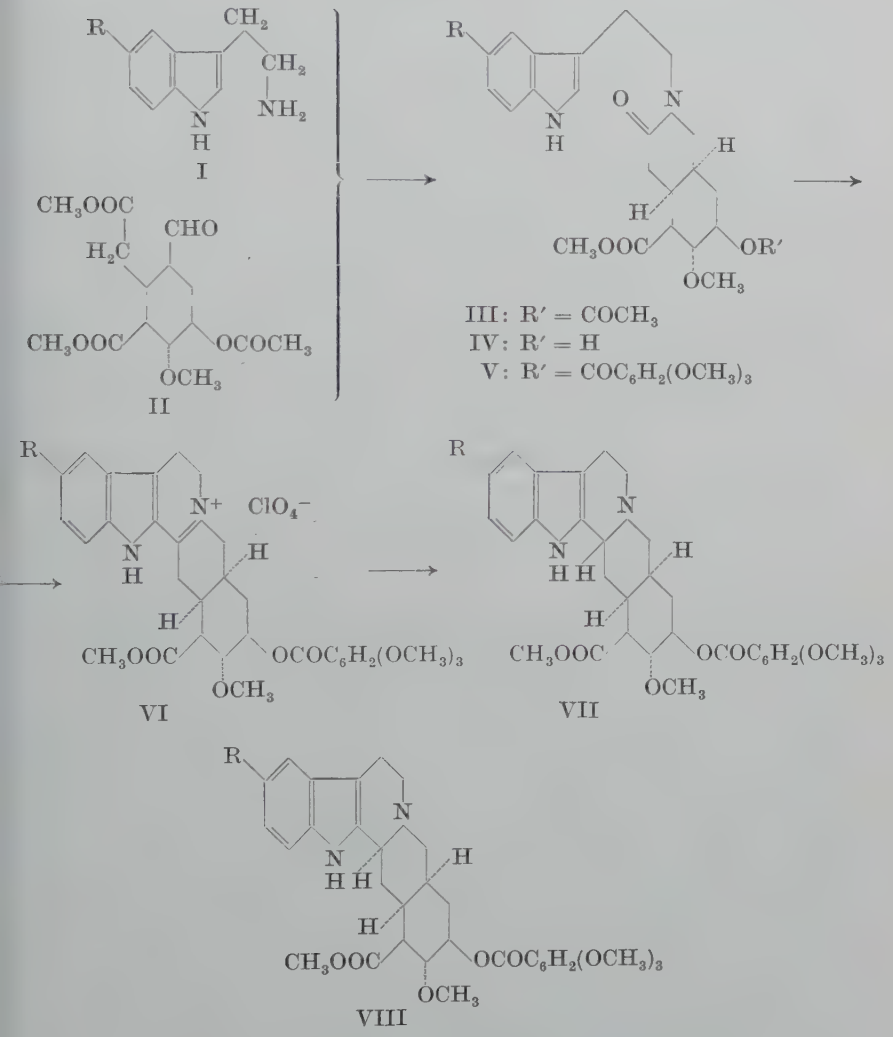
[7] *L. Velluz, G. Muller, R. Joly, G. Nominé, J. Mathieu, A. Allais, J. Warnant, J. Valls, R. Bucourt* und *J. Jolly*, Bull. soc. chim. France **1958**, 673.

[8] *L. Velluz*, Ann. pharm. franç. **17**, 15 (1959).

[9] *L. Velluz, M. Peterfalvi* und *R. Jequier*, Compt. rend. acad. Sci. Paris **247**, 1905 (1958).

interessant: Das (—)-10-Chlordeserpidin als ein spezifisches Sedativum und das (—)-10-Methoxydeserpidin als Hypotensivum, das weitgehend von der sedativen Wirksamkeit frei ist und das in letzter Zeit als „Decaserpyl" in die Praxis eingeführt wurde. Endlich müssen wir auch das *dl*-10-Fluordeserpidin erwähnen, dessen Synthese von unserer Gruppe[1, 10]

Formelübersicht



In Formeln I und III—VIII: R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3

[10] *L. Novák* und *M. Protiva*, Naturwiss. **46**, 579 (1959).

ausgeführt wurde und das eine ähnliche hypotensive Wirksamkeit wie das *dl*-Deserpidin[11] aufweist, wobei seine sedative Wirkung bedeutend schwächer ist als die des Reserpins.

Die Überlegungen, die uns zur Synthese der drei angeführten neuen Substanzen (VII, R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3) veranlaßten, sind ziemlich klar. Beim 10-Methyldeserpidin, als dem einfachsten Deserpidinhomologen, konnte man sehr ähnliche pharmakodynamische Aktivität wie bei diesem Alkaloid erwarten. Bei den restlichen zwei Substanzen ist ihre strukturelle Verwandtschaft mit dem „Decaserpyl" von *Velluz*[8, 9] leicht ersichtlich: Das 10-Äthoxydeserpidin ist sein Homologes und das 10-Methylmercapto-deserpidin sein Schwefel-Analoges.

Bei der Synthese machten wir von derselben Methodik Gebrauch, die von *Bláha* und Mitarb.[11] für die Darstellung des *dl*-Deserpidins und von unserer Gruppe[1, 10] zur Darstellung des *dl*-10-Fluordeserpidins beschrieben wurde. Dieses Verfahren lehnt sich in der Anfangsphase an die ursprüngliche Methodik von *Woodward*[2] und in den Schlußphasen an die Modifikation von *Velluz*[7] an.

In den ersten Stufen wurden 5-Methyltryptamin (I, R = CH_3)[6], 5-Äthoxytryptamin (I, R = OC_2H_5)[6] und 5-Methylmercapto-tryptamin (I, R = SCH_3)[5, 6] mit dem rac. Aldehyd-ester II in Benzollösung kondensiert und die entstandenen *Schiff*schen Basen (nach Abdestillieren des Benzols) in absolutem Methanol mit Natriumborhydrid reduziert. Gleichzeitig verlief auch die Cyclisierung des δ-Lactamringes und, wie wir festgestellt haben, auch die Desacetylierung, so daß als Produkte direkt die entsprechenden 10-substituierten *dl*-Methyl-2,3-seco-3-oxo-deserpidate (IV, R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3) resultierten. Zu entsprechenden O-Acetylderivaten (III) gelangten wir im Falle des Methylderivats und des Methylmercapto-derivats durch Behandeln der Rohprodukte mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Die Überführung dieser Acetylderivate (III, R = CH_3, SCH_3) in Hydroxylactame IV verläuft glatt durch Kochen mit absol. Methanol, das eine kleine Menge Natriummethylat enthält. Die besten Ausbeuten an Hydroxylactamen (IV) (ber. auf die Tryptamine I) schwankten zwischen 45 und 52%. Mit Rücksicht auf die gute Kristallisationsfähigkeit der Hydroxy-lactame IV war es immer vorteilhafter, direkt diese Verbindungen darzustellen und auf die Isolierung der nur mit Schwierigkeiten kristallisierenden Acetylderivate III zu verzichten.

Die nächste Stufe war die Veresterung der Hydroxy-lactame IV mit 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid[12] in Pyridin, wobei in hohen Ausbeuten

[11] *L. Bláha, J. Weichet, J. Žváček, S. Šmolík* und *B. Kakáč*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 237 (1960).

[12] *J. T. Marsh* und *H. Stephen*, J. Chem. Soc. [London] **127**, 1633 (1925).

(bis zu 91%) die entsprechenden kristallinen 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäureester V (R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3) entstanden. Diese wurden dann im Sinne der Reaktion von *Bischler-Napieralski*[13] mit siedendem Phosphoroxychlorid cyclisiert und die resultierenden 10-substituierten 3,4-Dehydrodeserpidine in Form ihrer sehr wenig löslichen, gelben Perchlorate (VI, R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3) isoliert.

In der letzten Stufe wurden die rohen Perchlorate (VI) mit Zink in sauerer Lösung reduziert. Es ist schon früher von *Weisenborn* und *Diassi*[14] nachgewiesen worden, daß bei dieser Reduktionsmethode aus den 3,4-Dehydro-alloyohimbanderivaten die 3-Epialloyohimbane, d. h. dem natürlichen Reserpin stereochemisch korrespondierende Substanzen, entstehen. Wir wählten dafür ähnliche Bedingungen, wie sie von *Velluz* und Mitarb.[7] im Falle der Synthese von Reserpin angewendet wurden, d. h. arbeiteten im siedenden Gemisch von Tetrahydrofuran, Aceton und Wasser (in einem Fall nur im wässerigen Aceton) als Reaktionsmedium und säuerten das Reaktionsgemisch mit Perchlorsäure an. Die so erhaltenen praktisch farblosen Perchlorate der Dihydrobasen sind nicht einheitlich. Mit Hilfe der Papierchromatographie wurde nachgewiesen, daß sie neben überwiegenden Mengen der Perchlorate der entsprechend 10-substituierten *dl*-Deserpidine (VII) ziemlich bedeutende Anteile der Perchlorate der weniger polaren *dl*-3-Isodeserpidine (VIII) enthalten. Es ist ein ähnliches Resultat, wie wir es schon bei der modifizierten Synthese von *dl*-Reserpin[15, 16] erhielten, das aber im Widerspruch zu Angaben von *Velluz* und Mitarb.[7] steht, die die Entstehung jeglicher nennenswerter Menge des 3-Isoderivats bei dieser Reduktionsmethode ausdrücklich bestreiten sowie zu Angaben von *Weisenborn* und *Diassi*[14], die die Entstehung der 3-Isoderivate gar nicht erwähnen.

Die erhaltenen Gemische konnten mit Hilfe von zwei Methoden getrennt werden. Die weniger ökonomische besteht in der Kristallisation der Perchlorate aus Methanol[1], wobei unter ziemlich bedeutenden Verlusten die leichter löslichen Perchlorate der 3-Isobasen in den Mutterlaugen bleiben und die weniger löslichen Anteile durch Alkalisieren mit Ammoniak in freie 10-substituierte *dl*-Deserpidine (VII) übergeführt werden. Vorteilhafter ist es aber, die Gemische der Perchlorate im Rohzustand mit Ammoniak zu zerlegen und die erhaltenen Basengemische durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu trennen. Die weniger polaren 3-Isodeserpidine (VIII) werden schon mit Chloroform eluiert, die

---

[13] *W. M. Whaley* und *T. R. Govindachari*, Org. React. **6**, 74 (1951).

[14] *F. L. Weisenborn* und *P. A. Diassi*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2022 (1956).

[15] *M. Protiva, J. O. Jílek, I. Ernest* und *L. Novák*, Tetrahedron Lett. **1959**/11/12.

[16] *J. O. Jílek, I. Ernest, L. Novák, M. Rajšner* und *M. Protiva*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **25**, im Druck (1960).

gewünschten Deserpidine (VII) dagegen erst mit einem Gemisch von Chloroform und Methanol. Auf diese Weise ist es uns gelungen, sehr scharf das *dl*-10-Methyldeserpidin (VII, R = CH_3) vom *dl*-10-Methyl-3-isodeserpidin (VIII, R = CH_3), und das *dl*-10-Äthoxydeserpidin (VII, R = OC_2H_5) vom *dl*-10-Äthoxy-3-isodeserpidin (VIII, R = OC_2H_5) zu trennen, und alle vier Substanzen in kristalliner Form darzustellen. Im Falle des 10-Methylmercapto-derivates, in dem wir zur Trennung des Gemisches die angeführte Kristallisation der Perchlorate anwendeten, konnten wir das 3-Isomere in reiner Form nicht isolieren.

Die Zugehörigkeit unserer Produkte zur Reihe der 3-Epialloyohimbane (d. h. Reserpoide), eventuell zur Reihe der Alloyohimbane (d. h. 3-Isoreserpoide) wurde in erster Reihe mit Hilfe der IR-Spektren nachgewiesen: Für die 3-Isoreserpoide sind die Banden bei 2755 und 2810 cm^{-1} typisch, die den Reserpoiden gänzlich fehlen (siehe Abb. 1 und 2). Ein weiterer Nachweis wurde von der Papierchromatographie geliefert: Die R_F-Werte unserer 10-substituierten *dl*-Deserpidine (VII, R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3) liegen dem R_F-Wert von *dl*-Deserpidin[11] sehr nahe; 3-Isodeserpidin[11] und 10-substituierte 3-Isodeserpidine (VIII, R = CH_3, OC_2H_5) sind dagegen bedeutend weniger polar und ihre R_F-Werte liegen gegenseitig wieder sehr nahe.

Die vorläufigen Resultate der pharmakologischen Prüfung der dargestellten Substanzen (VII, R = CH_3, OC_2H_5, SCH_3), die unter Leitung vom Herrn Dr. *V. Trčka* in der pharmakologischen Abteilung unseres Instituts an Affen (Macacus rhesus) durchgeführt wurde, deuten darauf hin, daß diese Verbindungen grundsätzlich den Charakter der reserpinähnlichen hypotensiven und sedativen Wirksamkeit behalten, wobei sie in beiden Richtungen etwas schwächer als das als Vergleichssubstanz angewendete *dl*-Deserpidin sind.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden durchweg am *Kofler*-Block bestimmt. Die Analysenproben wurden 8 Stdn. bei 0,2 mm und einer dem Schmelzpunkt der Substanz entsprechenden Temperatur (20—100°) getrocknet.

Synthese des *dl*-10-Methyldeserpidins (VII, R = CH_3)

dl-Methyl-O-acetyl-2,3-seco-3-oxo-10-methyldeserpidat (III, R = CH_3). *dl*-2-Methoxy-3-acetoxy-5,6-dihydroxy-7-oxo-cis-decalin-1-carbonsäuremethylester[2, 11] (3,22 g, Schmp. 169—171°) wurde unter Anwendung des Verfahrens von *Woodward*[2] in den rohen Methylester II übergeführt, der in 20 ml absol. Benzol (thiophenfrei) aufgelöst wurde. Bei Zimmertemp. wurde mit einer Lösung von 1,90 g 5-Methyltryptamin (I, R = CH_3)[6] in 90 ml Benzol versetzt und die entstandene trübe Lösung nach 5 Min. Stehenlassen unter vermindertem Druck (Stickstoffatmosphäre) zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (entsprechende *Schiff*sche Base) wurde in 100 ml Methanol gelöst und

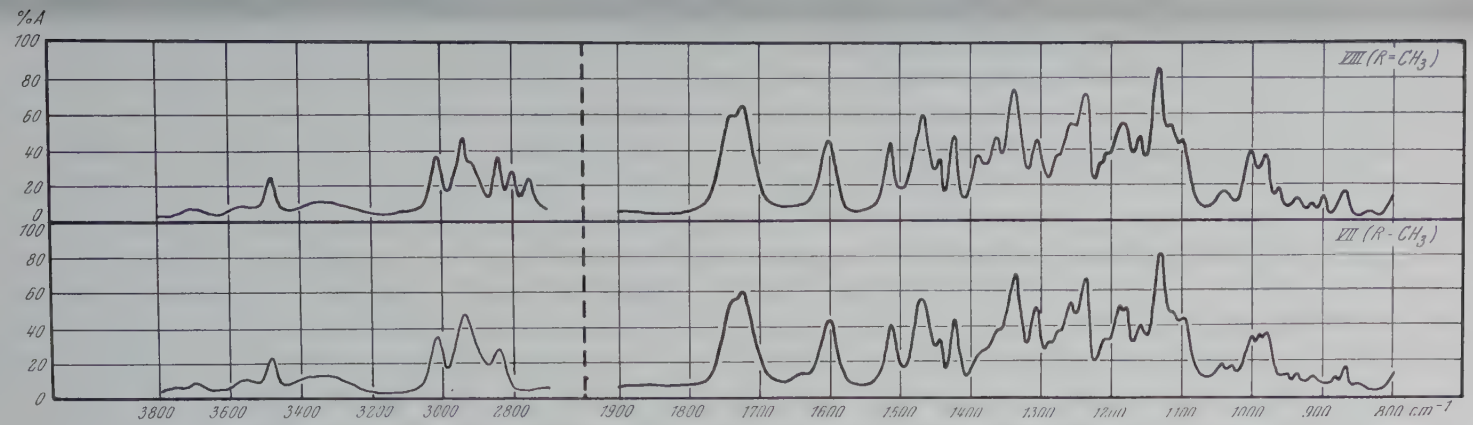


Abb. 1. IR-Spektren von *dl*-10-Methyldeserpidin (VII, R = CH_3) und von *dl*-10-Methyl-3-isodeserpidin (VIII, R = CH_3)

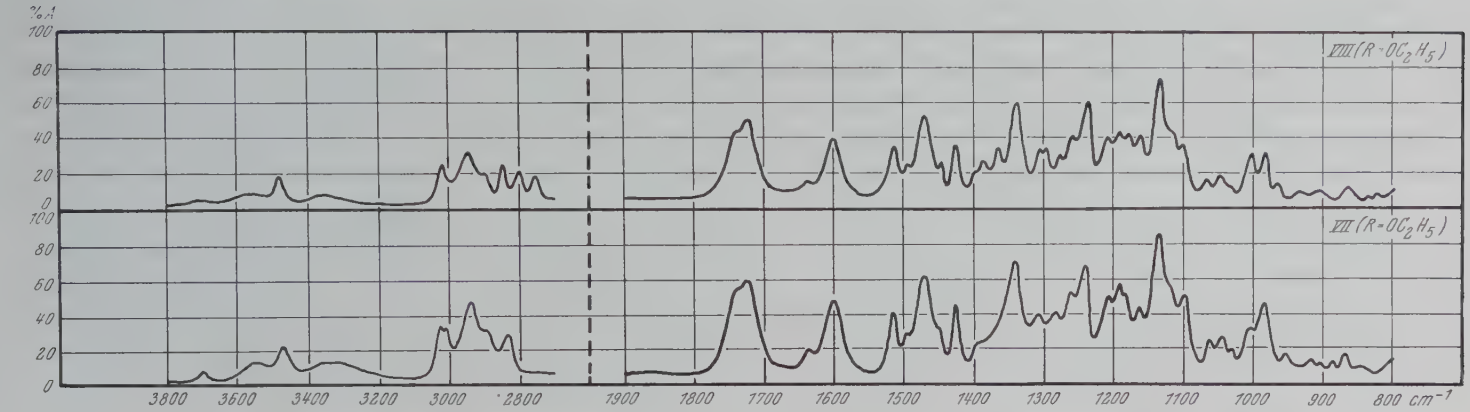


Abb. 2. IR-Spektren von *dl*-10-Äthoxydeserpidin (VII, R = OC_2H_5) und von *dl*-10-Äthoxy-3-isodeserpidin (VIII, R = OC_2H_5)

die Lösung allmählich mit 1,0 g Natriumborhydrid versetzt. Nach 10 Min. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde die Mischung kurz zum Sieden unter Rückfluß erhitzt, mit einer geringen Menge Essigsäure angesäuert und im Vak. eingedampft. Nach Auflösen des Rückstandes in 500 ml Äthylacetat wurde viermal mit je 50 ml 2 n-HCl und dann mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde nach Auflösen in 40 ml Dioxan mit überschüssiger äther. Diazomethanlösung methyliert; nach einigen Min. Stehenlassen wurde erneut im Vak. zur Trockene verdampft und durch Destillation mit wenig Benzol entwässert. Nach dem Verjagen des Benzols im Vak. wurde der Rückstand in 60 ml absol. Pyridin aufgelöst und durch 12stdg. Stehenlassen mit 40 ml Acetanhydrid bei Zimmertemp. acetyliert. Es wurde erneut im Vak. bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 200 ml $CHCl_3$ gelöst. Die Lösung wurde nacheinander mit einer gesätt. $NaHCO_3$-Lösung, 2 n-HCl und gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand (3,97 g) kristallisiert nicht aus einer Chloroform-Äther-Mischung, wie es *Woodward*[2] für seinen Fall beschreibt. Er wurde in 15 ml $CHCl_3$ aufgelöst und an 110 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktiv. II) chromatographiert. Das gewünschte Produkt (2,90 g) wurde schon mit $CHCl_3$ eluiert. Es kristallisiert nach Verreiben mit ein wenig Äther und Methanol; 1,09 g, Schmp. 184—185° (aus 95proz. Methanol).

$C_{25}H_{32}N_2O_6$ (456,5). Ber. C 65,77, H 7,07, N 6,14, OCH_3 13,60.
Gef. C 66,03, H 7,21, N 6,22, OCH_3 13,35.

dl-Methyl-2,3-seco-3-oxo-10-methyldeserpidat (IV, R = CH_3). A. Durch Desacetylierung des Acetylderivats III (R = CH_3): Die Methylatlösung, die aus 50 ml Methanol und 35 mg Na dargestellt wurde, wurde mit 800 mg des vorangehenden Acetylderivats versetzt und 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Essigsäure angesäuert und unter vermindertem Druck bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in 30 ml CH_2Cl_2 aufgelöst, die Lösung mit 5proz. Natriumcarbonatlösung und mit gesätt. NaCl-Lösung ausgewaschen und unter vermindertem Druck erneut eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde nach Vermischen mit 20 ml Äther abgesaugt; 605 mg (83%), Schmp. 202—203° (aus 95proz. Methanol).

$C_{23}H_{30}N_2O_5$ (414,5). Ber. C 66,64, H 7,30, N 6,76, OCH_3 14,97.
Gef. C 66,67, H 7,17, N 6,67, OCH_3 14,75.

B. Direkt aus dem Methylester II: Der Methylester II, dargestellt nach *Woodward* und Mitarb.[2] aus 8,0 g *dl*-2-Methoxy-3-acetoxy-5,6-dihydroxy-7-oxo-cis-decalin-1-carbonsäuremethylester, wurde ähnlich wie im vorangehenden Fall mit 4,7 g 5-Methyltryptamin in 250 ml absol. Benzol kondensiert. Nach 5 Min. Stehenlassen wurde das Lösungsmittel verdampft und, um vollkommene Entwässerung zu erreichen, das Abdestillieren von trocknem Benzol nochmals wiederholt. Der Rückstand wurde in 250 ml absol. Methanol gelöst und allmählich mit 3,5 g $NaBH_4$ reduziert. Die Lösung erwärmte sich dabei von sich selbst bis zu 60°. Nach 30 Min. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde die Mischung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, 30 Min. gekocht, das Methanol abgedampft und der Rückstand in 700 ml Äthylacetat aufgelöst. Die Lösung wurde mit 70 ml 2 n-HCl und zweimal mit je 70 ml gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen der überwiegenden Menge des Lösungsmittels unter vermindert-

tem Druck wurde das nach 4 Stdn. Stehenlassen im Kühlschrank ausgeschiedene 5-Methyltryptamin-hydrochlorid (0,88 g, Schmp. 280—285°)[6] abgesaugt und das Filtrat im Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (10,7 g) kristallisierte nach Vermengen mit 30 ml Äther und Zugabe von 2 ml Methanol; 3,90 g, Schmp. 198°. Die Mutterlaugen wurden nach Verdampfen in 20 ml $CHCl_3$ gelöst und an 120 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktiv. II) chromatographiert. Mit $CHCl_3$ wurden weitere 0,65 g des gewünschten Produkts erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt damit 4,55 g (45%). Das Produkt ist mit der nach A. gewonnenen Substanz identisch.

dl-2,3-Seco-3-oxo-10-methyldeserpidin (V, R = CH_3). Die Lösung von 3,90 g des vorangehenden Hydroxyderivats (IV, R = CH_3) in 30 ml absol. Pyridin wurde mit 2,35 g 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid (Schmp. 78°)[12] versetzt und die Reaktionsmischung 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Sodann wurde mit 20 ml Wasser versetzt und nach weiteren 20 Min. mit 1000 ml Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene amorphe Produkt wurde mit 500 ml $CHCl_3$ extrahiert, die Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung, 2 n-HCl und dreimal mit gesätt. NaCl-Lösung nacheinander ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der amorphe Rückstand wurde mit 25 ml Äther versetzt und durch Zugabe von 2 ml Methanol aufgelöst. Nach 3 Stdn. Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierten 3,55 g (62%) des Rohproduktes aus, das nach weiterer Kristallisation aus 90proz. Methanol bei 215—217° schmilzt. IR-Spektrum (4proz. Lösung in $CHCl_3$): 867, 985, 1133, 1238, 1258, 1341, 1425, 1470, 1512, 1601, 1641, 1724—1747, 2840, 3485 cm^{-1}.

$C_{33}H_{40}N_2O_9$ (608,7). Ber. C 65,11, H 6,62, N 4,60.
Gef. C 64,91, H 6,59, N 4,60.

dl-3,4-Dehydro-10-methyldeserpidin-perchlorat (VI, R = CH_3). Eine Mischung von 1,72 g des vorangehenden Esters V (R = CH_3) und 20 ml $POCl_3$ wurde 3 Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige $POCl_3$ wurde sodann im Vak. bis zur Trockene verdampft, der zurückgebliebene Schaum in 10 ml 90proz. Methanol aufgelöst und die erhaltene Lösung mit einer Lösung von 1,5 g $NaClO_4$ in 150 ml Wasser versetzt. Ein gelbes Produkt schied sich aus, das nach 1 Stde. Stehenlassen abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vak. getrocknet wurde; 1,84 g. Es wurde in diesem Rohzustand weiterverarbeitet.

dl-10-Methyldeserpidin (VII, R = CH_3). Zu einer siedenden Lösung von 2,5 g des vorangehenden Perchlorats (VI, R = CH_3) in 20 ml Tetrahydrofuran (THF), 20 ml Aceton und 20 ml Wasser wurden 2 ml 70proz. Perchlorsäure zugesetzt und die Mischung unter Rühren und Kochen unter Rückfluß in Stickstoffatmosphäre im Lauf von 5 Min. allmählich mit 2,0 g Zinkstaub versetzt. Das Kochen und Rühren wurde noch weitere 20 Min. fortgesetzt, nach Abkühlen das Zink abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde bis auf 30 ml eingeengt, wobei sich nach Stehenlassen die öligen Perchlorate der Dihydrobasen ausschieden. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und das ölige Produkt mit 100 ml Wasser vermengt; durch 12stdg. Stehenlassen ging es langsam in eine feste Substanz über, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak. getrocknet wurde; 2,70 g.

Ein Teil diesen rohen Perchlorats (1,0 g) wurde zweimal aus 90proz. Methanol umkristallisiert. Es wurden 0,25 g einer Substanz mit Schmp. 272° (Zers.) erhalten, die analytisch dem Monohydrat des *dl*-10-Methyldeserpidin-

perchlorats entspricht. Papierchromatographie (System: $HCONH_2$ + + $HCOONH_4$/Benzol-Cyclohexan 3:7, Sichtbarmachen mit Trichloressigsäure + Natriumnitroprussid und ultraviolettem Licht) deutet jedoch darauf hin, daß noch gewisse Mengen des Perchlorats des *dl*-10-Methyl-3-isodeserpidins (VIII, R = CH_3) vorhanden sind.

$C_{33}H_{42}N_2O_4 \cdot HClO_4$ (711,2). Ber. C 55,73, H 6,09, N 3,94, Cl 4,98.
Gef. C 56,02, H 6,10, N 4,10, Cl 5,06.

Der Rest des rohen Perchlorats (1,7 g) wurde unter Erwärmen in 15 ml 60proz. Aceton aufgelöst und die Lösung nach Abkühlen mit 0,8 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Ein viscoses Öl schied sich aus, das nach dem Abtrennen in 10 ml 90proz. Methanol aufgelöst wurde; durch 12stdg. Stehenlassen kristallisierte langsam die gewünschte Rohbase aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vak. wurde sie in 10 ml $CHCl_3$ gelöst und an 22 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktiv. II) chromatographiert. Zum Eluieren wurde zuerst $CHCl_3$ verwendet, dann Chloroform-Methanol-Gemisch 9:1; der Verlauf der chromatographischen Trennung wurde durch papierchromatographische Analyse (System und Sichtbarmachen wie im vorangehenden Fall) aller Fraktionen verfolgt, wobei als Vergleichssubstanzen *dl*-Deserpidin[11] und *dl*-3-Isodeserpidin[11] gebraucht wurden. Es wurde festgestellt, daß das rohe *dl*-10-Methyl-3-isodeserpidin (250 mg) schon mit den ersten Fraktionen herauskommt und erst dann das fast reine *dl*-10-Methyldeserpidin (380 mg) folgt. Die entsprechenden Fraktionen wurden vereint und zur Analyse aus 98proz. Methanol umkristallisiert; Prismen vom Schmp. 222—225°. Die Analyse deutet darauf hin, daß die Substanz ein Hemihydrat ist. Die Zugehörigkeit zur 3-Epialloyohimbanreihe ist nicht nur durch Papierchromatographie (der R_F-Wert liegt dem R_F-Wert des *dl*-Deserpidins sehr nahe) nachgewiesen, sondern auch durch das IR-Spektrum (4,4proz. Lösung in $CHCl_3$, s. Abb. 1): 867, 980—990, 1133, 1190, 1238, 1258, 1310, 1340, 1424, 1471, 1510, 1601, 1724, 1737, 2840, 3475 cm^{-1} (Fehlen der Banden bei 2755 und 2810 cm^{-1}!).

$C_{33}H_{40}N_2O_8 \cdot 0{,}5\ H_2O$ (601,6). Ber. C 65,88, H 6,87, N 4,65.
Gef. C 65,60, H 6,71, N 4,86.

dl-10-Methyl-3-isodeserpidin (VIII, R = CH_3). In einem anderen, ähnlich wie im vorangehenden Fall ausgeführten Versuch wurden aus 1,84 g Perchlorat VI (R = CH_3) durch Reduktion 1,79 g der Perchlorate der Dihydrobasen erhalten und daraus durch Alkalischmachen mit Ammoniak in Aceton 1,40 g rohe Dihydrobasen, die an 50 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktiv. II) chromatographiert wurden. Mit $CHCl_3$ wurden 550 mg der rohen 3-Iso-base ausgewaschen, die zur Analyse aus 90proz. Methanol umkristallisiert wurde; Schmp. 205—206° (feine Nadeln). Die Zugehörigkeit des Produktes zur Alloyohimbanreihe ist wieder einerseits durch die Papierchromatographie (der R_F-Wert liegt dem des *dl*-3-Isodeserpidins sehr nahe), andererseits durch das IR-Spektrum (4proz. Lösung in $CHCl_3$) sichergestellt: 868, 983—1000, 1133, 1185, 1238, 1258, 1307, 1340, 1365—1385, 1424, 1471, 1513, 1601, 1724—1740, 2841 und 3478 cm^{-1} mit besonders typischen Banden bei 2755 und 2802 cm^{-1} (s. Abb. 1).

$C_{33}H_{40}N_2O_8$ (592,7). Ber. C 66,87, H 6,80, N 4,73, OCH_3 26,18.
Gef. C 66,89, H 7,09, N 4,90, OCH_3 26,50.

In demselben Versuch wurden mit Chloroform-Methanol (95:5) 660 mg *dl*-10-Methyldeserpidin (VII, R = CH_3) eluiert.

Synthese des *dl*-10-Äthoxydeserpidins (VII, R = OC_2H_5)

dl-Methyl-2,3-seco-3-oxo-10-äthoxydeserpidat (IV, R = OC_2H_5). Der Methylester II, dargestellt nach *Woodward*[2] aus 5,0 g des *dl*-2-Methoxy-3-acetoxy-5,6-dihydroxy-7-oxo-cis-decalin-1-carbonsäure-methylesters[2, 11], wurde mit 3,8 g 5-Äthoxytryptamin[6] in 110 ml Benzol umgesetzt und weiter ganz analog verarbeitet, wie es in der Beschreibung der Darstellung der Substanz IV (R = CH_3) sub B. angegeben wurde. Das Rohprodukt kristallisierte nach Vermengen mit ein wenig Methanol; 4,2 g, Schmp. 199,5—201° (aus Methanol).

$C_{24}H_{32}N_2O_6$ (444,5). Ber. C 64,84, H 7,26, N 6,30.
Gef. C 64,68, H 7,26, N 6,32.

dl-2,3-Seco-3-oxo-10-äthoxydeserpidin (V, R = OC_2H_5). Das vorangehende Hydroxyderivat (IV, R = OC_2H_5) (5,2 g) wurde durch 12stdg. Stehenlassen mit 4,2 g 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid[12] in 30 ml absol. Pyridin bei Zimmertemp. esterifiziert. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde das Gemisch noch weitere 10 Min. stehengelassen, dann mit 150 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die Chloroformlösung wurde gründlich mit 2 n-HCl, gesätt. $NaHCO_3$-Lösung und gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat im Vak. bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand kristallisierte nach Vermischen mit 90proz. Methanol; 6,6 g (84%), Schmp. 113—114° (aus 90proz. Methanol). Die Analyse zeigt, daß es sich um eine Verbindung mit 1 Mol Methanol handelt.

$C_{34}H_{42}N_2O_{10} + CH_3OH$ (670,7). Ber. C 62,67, H 6,91, N 4,18.
Gef. C 62,69, H 6,96, N 4,33.

dl-3,4-Dehydro-10-äthoxydeserpidin-perchlorat (VI, R = OC_2H_5). Das vorangehende Produkt V (R = OC_2H_5) (6,6 g) wurde durch 2stdg. Kochen mit Phosphoroxychlorid cyclisiert. Nach dem Eindampfen im Vak. bis zur Trockene wurde der Rückstand in 25 ml 95proz. Methanol gelöst und die erhaltene Lösung durch Vermischen mit 150 ml Wasser und 8 ml 70proz. $HClO_4$ gefällt. Das ausgeschiedene gelbe Perchlorat wurde nach kurzer Zeit abgesaugt und im Vak. getrocknet; 7,5 g. Versuche, dieses Produkt aus Methanol umzukristallisieren, schlugen wegen seiner Unstabilität fehl. Es wurde also in rohem Zustand weiterverarbeitet.

dl-10-Äthoxydeserpidin (VII, R = OC_2H_5). Ein Gemisch von 7,5 g des vorangehenden Perchlorats (VI, R = OC_2H_5) 100 ml Aceton, 40 ml Wasser und 9 g Zinkstaub wurde unter Rühren unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 6 ml 70proz. $HClO_4$ wurde das Rühren und Kochen 20 Min. fortgesetzt. Nach Abfiltrieren des Zinks wurde das Filtrat im Vak. eingeengt und die Perchlorate der Dihydrobasen durch Zugabe von 240 ml Wasser ausgeschieden. Das Produkt wurde abgesaugt und im Vak. getrocknet; 7,5 g. Eine Probe dieser Substanz wurde aus 90proz. Methanol zur Analyse umkristallisiert, Schmp. 220—223° (Zers.); es handelt sich um ein Hemihydrat.

$C_{34}H_{42}N_2O_9 \cdot HClO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ (732,2). Ber. C 55,77, H 6,06, Cl 4,84.
Gef. C 55,59, H 6,02, Cl 4,68.

Die Lösung von 7,5 g der rohen Perchlorate in 100 ml siedendem 60proz. Aceton wurde abgekühlt und mit 2,5 ml konz. Ammoniaklösung alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurden die ausgeschiedenen öligen Basen mit 200 ml $CHCl_3$ extrahiert, die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (6,5 g eines dunkel gefärbten

Schaumes) wurde in einer kleinen Menge $CHCl_3$ auf eine Aluminiumoxydsäule (100 g, neutral, Aktiv. II) aufgetragen und chromatographiert. Der Verlauf der Chromatographie wurde wiederum durch Papierchromatographie verfolgt. Mit $CHCl_3$ wurden 2,5 g eines rohen Produktes eluiert, das als *dl*-10-Äthoxy-3-isodeserpidin (s. unten) identifiziert wurde. Mit $CHCl_3$, das 5% Methanol enthielt, wurden dann 3,5 g der gewünschten Base erhalten, die nach Vermengen mit 90proz. Methanol kristallisierte; 1,5 g, Schmp. 230—232° (aus 90proz. Methanol). Das IR-Spektrum (4,4proz. Lösung in $CHCl_3$): 868, 985, 1098, 1132, 1238, 1340, 1425, 1471, 1513, 1600, 1724—1738, 2840 und 3475 cm^{-1} (Abb. 2) sowie der R_F-Wert (Papierchromatographie im System $HCONH_2$ + $HCOONH_4$/Benzol-Cyclohexan 1:1, das Sichtbarmachen wie in den vorangehenden Fällen) deuten übereinstimmend auf die Zugehörigkeit des Produktes zur 3-Epialloyohimbanreihe hin.

$C_{34}H_{42}N_2O_9$ (622,7). Ber. C 65,68, H 6,80, N 4,50.
Gef. C 65,17, H 7,18, N 4,79.

dl-10-Äthoxy-3-isodeserpidin (VIII, R = OC_2H_5). Das durch Chromatographie erhaltene Rohprodukt wurde durch Vermengen mit ein wenig 90proz. Methanol zur Kristallisation gebracht; 1,1 g, Schmp. 147—149° (aus 90proz. Methanol). Der Analyse nach ist es ein Monohydrat. Die Papierchromatographie sowie das IR-Spektrum (4proz. Lösung in $CHCl_3$): 865, 983—1000, 1132, 1238, 1300, 1340, 1425, 1470, 1514, 1602, 1725—1738, 2754, 2803, 3475 cm^{-1} (s. Abb. 2) weisen seine enge Beziehung zum *dl*-3-Isodeserpidin[11] und zur Alloyohimbanreihe nach.

$C_{34}H_{42}N_2O_9 \cdot H_2O$ (640,7). Ber. C 63,73, H 6,92, N 4,37.
Gef. C 64,06, H 6,88, N 4,36.

Synthese des *dl*-10-Methylmercaptodeserpidins (VII, R = SCH_3)

dl-Methyl-O-acetyl-2,3-seco-3-oxo-10-methylmercapto-deserpidat (III, R = SCH_3): Der Methylester II, dargestellt nach *Woodward*[2] aus 3,2 g *dl*-2-Methoxy-3-acetoxy-5,6-dihydroxy-7-oxo-cis-decalin-1-carbonsäure-methylester[2, 11], wurde mit 2,5 g 5-Methylmercapto-tryptamin (die ölige Base wurde aus dem Hydrochlorid[5, 6] freigesetzt, wobei das Verfahren[6] angewendet wurde, das wir für Zerlegung des Tryptamin-hydrochlorids beschrieben) in 50 ml Benzol umgesetzt. Diese Reaktion, sowie die Verarbeitung des Reaktionsgemisches, wurden genau nach *Woodward*[2] ausgeführt, wie wir es hier für das analoge 10-Methylderivat (III, R = CH_3) beschrieben haben. Es war nicht nötig, das Rohprodukt zu chromatographieren; es kristallisierte nach Vermengen mit Methanol und Äther; 1,35 g, Schmp. 148—150° (Methanol-Äther). Die Analyse stimmt für das Hemihydrat.

$C_{25}H_{32}N_2O_6S \cdot 0{,}5\ H_2O$ (497,6). Ber. C 60,34, H 6,69, N 5,63, S 6,44.
Gef. C 60,66, H 6,79, N 5,58, S 6,46.

dl-Methyl-2,3-seco-3-oxo-10-methylmercaptodeserpidat (IV, R = SCH_3):

A. Durch Desacetylieren des Acetylderivats III (R = SCH_3).

In 12 ml absol. Methanol wurde 0,1 g Na aufgelöst, die Lösung sodann mit 1,0 g des vorangehenden Acetylderivats versetzt und 35 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde mit ein paar Tropfen 20proz. HCl neutralisiert und im Vak. zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in $CHCl_3$ gelöst, die Lösung mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen,

mit Natriumsulfat getrocknet und erneut eingedampft. Durch Vermischen des Rückstandes mit ein wenig Methanol und Äther trat Kristallisation ein; 0,65 g (71%), Schmp. 190—191° (aus Methanol-Äther).

$C_{23}H_{30}N_2O_5S$ (446,6). Ber. C 61,86, H 6,77, N 6,28, S 7,18.
Gef. C 61,85, H 6,80, N 6,38, S 7,08.

B. Direkt aus dem Methylester II: Der Methylester II, dargestellt nach *Woodward*[2] aus 3,2 g *dl*-2-Methoxy-3-acetoxy-5,6-dihydroxy-7-oxo-cis-decalin-1-carbonsäuremethylester[2, 11], wurde mit 2,4 g 5-Methylmercapto-tryptamin in 60 ml Benzol umgesetzt und weiter verarbeitet, wie wir es für das analoge 10-Methylderivat (IV, R = CH_3) sub B. beschreiben. Das Rohprodukt kristallisierte nach Vermengen mit ein wenig Methanol und Äther und nach Animpfen mit dem nach A. dargestellten Produkt; 2,25 g (52%), Schmp. 186°.

dl-2,3-Seco-3-oxo-10-methylmercapto-deserpidin (V, R = SCH_3). Ähnlich wie in vorangehenden Fällen (V, R = CH_3, OC_2H_5) wurden 1,1 g Hydroxylactam IV (R = SCH_3) durch 18stdg. Stehenlassen mit 0,85 g 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid[12] in 8 ml absol. Pyridin verestert. Es wurden 1,43 g (91%) des gewünschten Produktes vom Schmp. 149—151° (aus 90proz. Methanol) erhalten.

$C_{33}H_{40}N_2O_9S$ (640,7). Ber. C 61,86, H 6,29, N 4,37, S 5,01.
Gef. C 61,82, H 6,57, N 4,51, S 5,17.

dl-3,4-Dehydro-10-methylmercapto-deserpidin-perchlorat (VI, R = SCH_3): Der vorangehende Ester (V, R = SCH_3) (2,2 g) wurde durch 2stdg. Kochen mit 20 ml $POCl_3$ cyclisiert. Nach dem Eindampfen im Vak. wurde der Rückstand in 20 ml Methanol aufgelöst und die Lösung nach Abkühlen mit 2 ml 70proz. $HClO_4$ versetzt. Das ölige Perchlorat schied sich aus und erstarrte alsbald kristallin. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde abgesaugt, das Produkt mit 90proz. Methanol und Äther gewaschen und im Vak. getrocknet; 2,2 g, Schmp. 272° (Zers.). In dieser Form wurde es weiter verarbeitet.

dl-10-Methylmercapto-deserpidin (VII, R = SCH_3): Die siedende Mischung von 1,0 g des Perchlorats VI (R = SCH_3), 10 ml Aceton, 10 ml THF, 5 ml Wasser und 1 g Zinkstaub wurde unter Rühren mit 1 ml 70proz. $HClO_4$ versetzt. Es erfolgte eine heftige Reaktion, nach deren Abklingen das Rühren und Kochen noch 20 Min. fortgesetzt wurden. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde das Filtrat eingedampft und durch Wasserzugabe das ölige Perchlorat der Dihydrobase ausgeschieden. Es wurde von der Lösung abgetrennt und nach Auflösen im warmen Methanol zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus 95proz. Methanol wurden 0,3 g eines einheitlichen Produktes vom Schmp. 259—260° (Zers.) erhalten.

$C_{33}H_{40}N_2O_8S \cdot HClO_4$ (725,2). Ber. C 54,65, H 5,70, N 3,86, S 4,42.
Gef. C 54,83, H 5,71, N 3,94, S 4,45.

Die Lösung von 300 mg des Perchlorats in einer kleinen Menge 60proz. Aceton wurde durch überschüssige konz. Ammoniaklösung alkalisiert. Das ausgeschiedene Öl kristallisierte schnell; es wurde abgesaugt und aus 90proz. Methanol zur Analyse umkristallisiert; Schmp. 197—198°. Die Analyse der Substanz stimmt auf das Sesquihydrat. Das IR-Spektrum (0,9proz. Lösung in $CHCl_3$; 1132, 1238, 1340, 1426, 1470, 1516, 1602, 1724—1740, 2841, 3474 cm^{-1}) sowie der Vergleich mit *dl*-Deserpidin[11] und *dl*-3-Isodeserpidin[11]

mittels der Papierchromatographie beweisen die Zugehörigkeit zur 3-Epialloyohimbanreihe.

$C_{33}H_{40}N_2O_8S \cdot 1{,}5\ H_2O$ (651,8). Ber. C 60,81, H 6,65, S 4,92.
Gef. C 61,11, H 6,94, S 4,60.

In einem anderen Versuch wurde eine Substanz vom Schmp. 206° erhalten, deren Analyse auf die Zusammensetzung eines Hemihydrats hindeutet.

$C_{33}H_{40}N_2O_8S \cdot 0{,}5\ H_2O$ (633,7). Ber. C 62,54, H 6,52.
Gef. C 62,16, H 6,76.

Die analytischen Arbeiten wurden in der analytischen Abteilung unseres Instituts (Vorstand: Dipl.-Ing. *J. Körbl*) von Fr. *J. Komancová*, Herrn *V. Malý*, Fr. *E. Dvořáková*, Fr. *V. Šmídova* und Fr. *E. Vaníčková* durchgeführt. Für die papierchromatographischen Bestimmungen sind die Autoren den Herrn Dr. *K. Macek* und *S. Vaněček* zu Dank verpflichtet.

Die IR-Spektren wurden vom Herrn RNDr. *B. Kakáč* in der physikalisch-chemischen Abteilung unseres Instituts unter Anwendung des Zeiss-Spektrophotometers UR-10 (Küvette 0,1 mm) registriert und interpretiert.

Die polarographische Bestimmung von Germanium als Brenzcatechingermaniumsäure

Von

Nelly Konopik

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Brenzcatechingermaniumsäure gibt in saurer Lösung (pH 4,0) an der Hg-Tropfelektrode eine bei pH 1,5 bei etwa — 0,65 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) liegende charakteristische Stufe, derenHöhe der Ge-Konzentration proportional ist und die sich sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von Germanium nach dessen Abtrennung durch Extraktion oder Destillation vorzüglich eignet.

Einleitung

Schon 1943 beobachteten *Østerud* und *Prytz*[1] bei der polarographischen Reduktion von Germaniumtetrachloridlösungen in verdünnter Perchlorsäure das Auftreten von zwei Stufen.

Dagegen fanden 1944 *Alimarin* und *Ivanov-Emin*[2] — und dieser Befund ist in die polarographische Literatur eingegangen — daß Ge(IV) weder in saurer noch in alkalischer Lösung an der Hg-Tropfelektrode reduziert wird.

Das Gupta und *Nair*[3, 4] stellten später fest, daß Ge(IV) zwar nicht

---

[1] *Th. Østerud* und *M. Prytz*, Arch. Math. Naturvidensk. **47**, 73 (1943); über Chem. Zbl. **1944 I**, 344.

[2] *I. P. Alimarin* und *B. N. Ivanov-Emin*, J. Appl. Chem. [USSR] **17**, 204 (1944); über Chem. Abstr. **39**, 2933[9] (1945).

[3] *A. K. Das Gupta* und *C. K. N. Nair*, J. Sci. & Ind. Res. **10 B**, 322 (1951); über Chem. Abstr. **46**, 5459 b (1952).

[4] *A. K. Das Gupta* und *C. K. N. Nair*, Anal. Chim. Acta **9**, 287 (1953).

in Lösungen pH < 5 reduzierbar sei, wohl aber in einem Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer (pH 7 bis 10), u. zw. in zwei Stufen

$$\text{Ge (IV)} \xrightarrow{E_{1/2} = -1{,}45\,\text{V}} \text{Ge (II)} \xrightarrow{E_{1/2} = -1{,}70\,\text{V}} \text{Ge (0)}.$$

Die Potentialangaben beziehen sich auf 0,5 m NH_3/1 m NH_4Cl-Puffer und sind gegen Bodenquecksilber gemessen. Die Gesamtwellenhöhe ist der Germaniumkonzentration proportional.

Etwa gleichzeitig untersuchten *Valenta* und *Zuman*[5, 6] das Reduktionsverhalten von Ge(IV) in Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer, wobei sich ergab, daß nur die erste, diffusionskontrollierte Welle der Reduktion Ge(IV) → Ge(0) entspricht, die zweite Welle jedoch katalytischer Natur ist. Demnach kann nur die erste Stufe für die quantitative Germaniumbestimmung herangezogen werden. Die Autoren weisen darauf hin, daß für analytische Zwecke die Verwendung von 0,1 m Dinatriumäthylendiamintetraacetat bei pH 7,6 bis 8 als Grundelektrolyt geeigneter ist, da nur eine, bei etwa — 1,3 V liegende Welle auftritt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen unabhängig davon *Sauvenier* und *Duyckaerts*[7], die neben Ammoniakpuffer auch Kaliumchlorid mit verschiedenen anderen Pufferlösungen als Leitsalz verwenden, um die pH-Abhängigkeit der Ge(IV)-Welle zu studieren. Für analytische Zwecke wird ebenfalls ein Zusatz von Komplexon empfohlen. Das Verhalten von Ge(IV) in Lithiumchlorid bei pH 7 untersuchte *Platonova*[8].

Nach den erwähnten Vorschriften ist bisher eine große Zahl polarographischer Ge-Analysen ausgeführt worden. Unter anderem wurde Germanium — nach Extraktion oder Destillation — in Mineralen und Konzentraten, vor allem aber in Flugstaub und Kohlenaschen bestimmt[9, 10, 11].

In allen Chlorid enthaltenen Grundelektrolyten ist nach *Iwase*[12] eine Chlorogermaniumsäure als elektroaktive Spezies anzunehmen. Ebenso

---

[5] *P. Valenta* und *P. Zuman*, Chem. Listy **46**, 478 (1952); über Chem. Abstr. **46**, 10953 f (1952). Vgl. auch Coll. Czechosl. Chem. Comm. **18**, 307 (1953).

[6] *P. Valenta* und *P. Zuman*, Anal. Chim. Acta **10**, 591 (1954).

[7] *Gh. Sauvenier* und *G. Duyckaerts*, Anal. Chim. Acta **13**, 396 (1955).

[8] *M. N. Platonova*, Zhur. neorg. Khim. **3**, 1002 (1958); über Chem. Abstr. **52**, 18023 h (1958).

[9] *Gh. Sauvenier* und *G. Duyckaerts*, Anal. Chim. Acta **16**, 592 (1957).

[10] *Z. Šulcek* und *J. Gottfried*, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 1515 (1958).

[11] *M. Weclewska* und *G. Popanda*, Chem. Analit. [Warschau] **3**, 889 (1958); über Z. anal. Chem. **171**, 463 (1959/60).

[12] *A. Iwase*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **78**, 613 (1957); über Chem. Abstr. **52**, 10768 i (1958).

führt er das Auftreten polarographischer Wellen in chloridfreien Grundelektrolyten wie Kaliumbromid oder Kaliumcyanid auf das Vorliegen ähnlicher Komplexe zurück.

Neuerdings wurden auch Wellen in Lithiumhydroxyd-[8] und in Natriumcarbonatlösungen[10] beobachtet.

Aus jüngster Zeit stammt eine Arbeit über die polarographische Reduktion von Ge(IV) in komplexbildenden organischen Säuren[13]. Da aber die Lösungen stets auch Chlorid-Ionen enthielten, läßt sich schwer abschätzen, inwieweit es sich um die Reduktion von Chlorokomplexen allein, von komplexen organischen Germaniumsäuren oder beidem handelt.

Der Hauptnachteil aller bisher beschriebenen polarographischen Bestimmungsmethoden von Ge(IV) besteht darin, daß die Ge-Welle bei relativ negativen Potentialen liegt und sich mit steigender Ge-Konzentration zu noch negativeren Potentialwerten verschiebt. Außerdem können bei höheren Ge-Konzentrationen katalytische Wellen auftreten (s. S. 718). Daher lassen sich zwar noch $5 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen analysieren, die höchste bestimmbare Konzentration liegt jedoch bei etwa 10^{-3} m. Ferner muß stets in einem pH-Gebiet von 7 bis 9 gearbeitet werden. Da bei der Abtrennung von Ge meist saure Lösungen auftreten, wäre eine in saurem Milieu verwendbare Methode wünschenswert.

Vorversuche

Im folgenden wird das polarographische Verhalten der Brenzcatechingermaniumsäure beschrieben, die in saurer Lösung an der Hg-Tropfelektrode eine irreversible Reduktionswelle bei etwa — 0,7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode aufweist.

Wie *Bévillard*[14] 1954 zeigte, bilden o-Dihydroxyverbindungen, wie z. B. Brenzcatechin, mit Ge(IV) starke komplexe Säuren. Analytisch günstig ist die Tatsache, daß z. B. die Brenzcatechingermaniumsäure *zwei*basig ist, d. h. 1 Äquivalent Natronlauge ½ Äquivalent Germanium entspricht, während bei der von *Cluley*[15] eingeführten maßanalytischen Bestimmung von Ge(IV) mit Mannit nur eine *ein*basige Säure titriert wird. *Wunderlich* und *Göhring*[16] verwenden die Titration der Brenzcatechingermaniumsäure mit NaOH zur Bestimmung größerer Germaniummengen (20 bis 100 mg Ge/250 ml), wobei der Endpunkt potentiometrisch ermittelt wird. Wir haben nach dieser Methode außerordentlich scharfe und reproduzierbare Endpunkte erhalten.

---

[13] *M. L. Borlera,* Ric. Sci. **29**, 100 (1959).
[14] *P. Bévillard,* Bull. Soc. Chim. France [5] **21**, 296 (1954).
[15] *H. J. Cluley,* Analyst **76**, 517 (1951).
[16] *E. Wunderlich* und *E. Göhring,* Z. anal. Chem. **169**, 346 (1959).

Um sich jedoch das zeitraubende Titrieren bis zum Endpunkt zu ersparen, wurde die zu titrierende Lösung polarographisch untersucht und dabei die in Abb. 1 a wiedergegebene charakteristische Welle* gefunden.

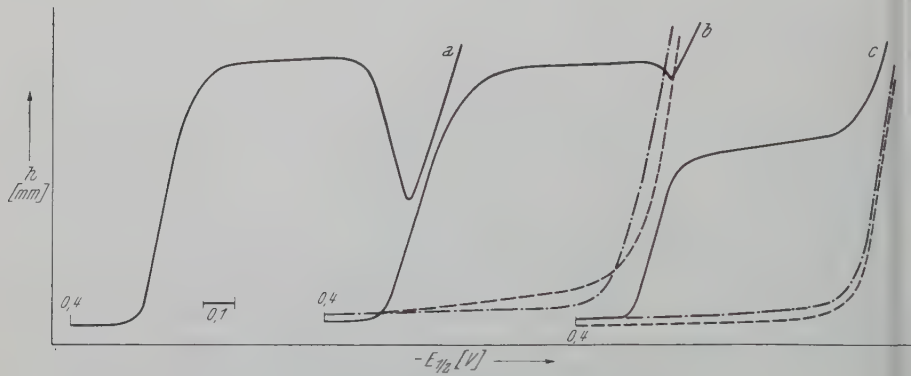


Abb. 1. Welle der Brenzcatechingermaniumsäure

a) c_{GeO_2} = 1,68 mMol in 0,9 m $NaClO_4$/0,3 m Brenzcatechin; Empf.: 1/30
b) ——— c_{GeO_2} = 1,90 mMol in 1 m $NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80; Empf.: 1/50
— — — — 1 m $NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80; Empf.: 1/20
— · — · — c_{GeO_2} = 1,90 mMol in 1 m $NaClO_4$ bei pH 1,80; Empf.: 1/50
c) ——— c_{GeO_2} = 0,664 mMol in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50
— — — — 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50
— · — · — c_{GeO_2} = 0,664 mMol in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$ bei pH 1,50
Alle Aufnahmen unter c) mit Empf. 1/30

Experimenteller Teil

Verwendete Präparate: Als Ausgangspunkt zur Herstellung der Germaniumstammlösungen dienten drei verschiedene GeO_2-Präparate (Schuchardt, 99,99proz., und zwei weitere hochgereinigte Präparate**), deren Wassergehalt durch Glühen bei 850° C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt wurde. Der Ge-Gehalt wurde durch potentiometrische Titration der Brenzcatechingermaniumsäure mit NaOH nach *Wunderlich* und *Göhring*[16] überprüft. — Alle übrigen Reagenzien, wie $NaClO_4$, $HClO_4$, NaOH, Brenzcatechin und Glykokoll, waren p. a.-Präparate.

Stammlösungen: Die Ge-Stammlösungen enthielten etwa 2 g GeO_2/l und wurden in Polyäthylenflaschen unter CO_2-Ausschluß aufbewahrt. Zu ihrer Herstellung wurde frisch ausgekochtes doppeltdestilliertes Wasser und etwas carbonatfreie Natronlauge verwendet. Ihr Titer wurde durch potentiometrische Titration der Brenzcatechingermaniumsäure kontrolliert und war

---

* Die Welle ist irreversibel. Natur und Habitus sowie der der Welle zugrunde liegende Reduktionsvorgang sollen in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

** Herrn Prof. Dr. *F. Hecht* und Herrn Dr. *G. Szekely* sind wir für die freundliche Überlassung von GeO_2 zu größtem Dank verpflichtet.

auch noch nach Wochen unverändert (siehe auch Tab. 1). — Alle übrigen Stammlösungen wurden durch Auflösen der berechneten Mengen dargestellt.

Herstellung der zur polarographischen Analyse bestimmten Lösungen: Die zu untersuchenden Lösungen wurden vor jeder polarographischen Aufnahme frisch hergestellt, indem bestimmte Mengen Grundlösung (meist 10 ml) und Ge-Stammlösung (meist 1 bis 2 ml) zusammengemischt wurden. Nach Zugabe und Auflösen einer gewogenen Menge Brenzcatechin wurde das gewünschte pH mittels verd. $HClO_4$ bzw. NaOH eingestellt (Metrohm-Kompensator; kombinierte Glaselektrode X) und in den meisten Fällen mit Perchlorsäurelösung des gleichen pH-Wertes auf 20 ml aufgefüllt. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde gelöster Sauerstoff mittels Stickstoff (gereinigt über Aktivkupfer) vertrieben.

Die *verwendete Apparatur* wurde bereits früher[17] beschrieben. Alle im Text und in den Abbildungen angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode.

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Germaniumkonzentration

Als erster Schritt wurde die Veränderung der Stufenhöhe mit der Ge-Konzentration bei pH 1,80 untersucht. Als Grundelektrolyt diente 1 m $NaClO_4$-Lösung. Der pH-Wert 1,80 wurde deshalb gewählt, weil die

Tabelle 1. Abhängigkeit der Stufenhöhe h von der Ge-Konzentration in 1 m $NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80

Pol. Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]	$-E_{1/2}$ [V]
8	0,461	920	0,67
8	0,922	1875	0,69
9	1,84	3500	0,73
21*	1,84	3600	0,73
9	3,69	7000	0,74
10	5,52	10960	0,76
10	7,38	13400	0,78

* Wiederholung nach drei Wochen.

höchste untersuchte Ge-Konzentration nach Zusatz von Brenzcatechin diesen pH-Wert aufwies und sowohl Höhe als auch Halbwellenpotential der Stufe pH-abhängig sind (siehe weiter unten).

Im untersuchten Konzentrationsbereich ($0{,}4 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ m GeO_2) steigt die Stufenhöhe *streng linear* mit der Ge-Konzentration an,

[17] *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **86**, 937 (1955).

während das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ sich zu negativeren Werten verschiebt (siehe Abb. 2 und Tab. 1).

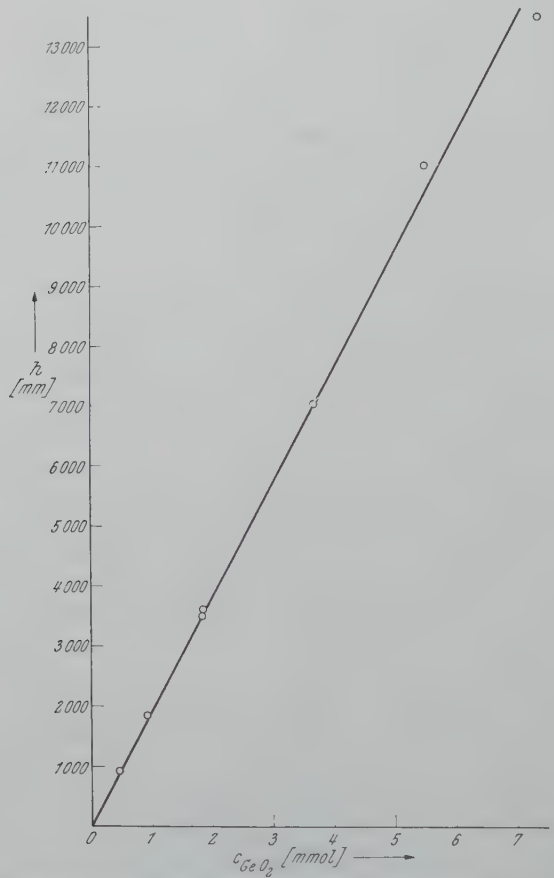


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle in 1 m $NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80

Damit war die Möglichkeit für eine polarographische Ge-Bestimmung in saurem Milieu gegeben, die gegenüber den bereits bekannten Methoden den Vorteil besitzt, daß die Welle sehr positiv liegt und der Anwendungsbereich nach höheren Konzentrationen erweitert ist.

Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Leitsalzkonzentration

Der charakteristische Verlauf der Brenzcatechingermaniumwelle (Abb. 1 a) läßt eine Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Leitsalzkonzentration erwarten. Abb. 3 zeigt, daß die Höhe der Welle mit steigender

$NaClO_4$-Konzentration abnimmt, während das Halbwellenpotential nur unwesentlich positiver wird.

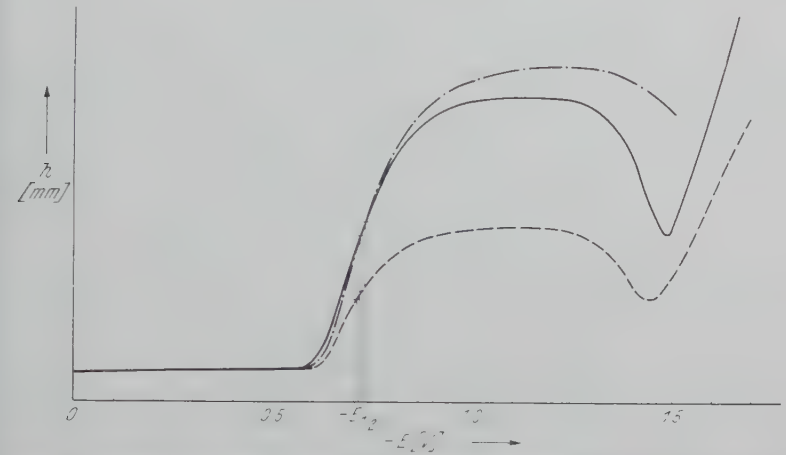


Abb. 3. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der $NaClO_4$-Konzentration bei pH ~ 2; Empf.: 1/75; $c_{GeO_2} = 3{,}08$ mMol; $c_{Brenzcatechin} = 0{,}6$ m

— · — · — 0,083 m $NaClO_4$
— — — 0,83 m $NaClO_4$
— — — — 1,67 m $NaClO_4$

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials vom pH

Als nächster Schritt wurde die Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials vom pH (0 bis 4) untersucht*. Bei den ersten Messungen wurde die gewünschte H-Ionenkonzentration durch Zugabe von Perchlorsäure erhalten. Da sich aber im abfallenden Bereich der Stufenhöhe-pH-Kurve (siehe Abb. 4) die pH-Werte nur schwierig einstellen ließen, wurde für die weiteren Messungen (pH 1,5 bis 4,0) ein Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer verwendet, nachdem festgestellt worden war, daß dieser ohne Einfluß auf die Welle ist. In jedem Fall wurde durch Zusatz von $NaClO_4$ auf Ionenstärke ~ 1 gebracht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 und den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Die Kurve in Abb. 4 hat große Ähnlichkeit mit einer Dissoziationskurve und die Annahme liegt nahe, daß es sich bei der reduzierbaren Substanz um undissoziierte Brenzcatechingermaniumsäure handelt.

Das Halbwellenpotential (Abb. 5) verschiebt sich mit steigenden pH-Werten zu negativeren Potentialen.

---

* Bei pH 0, 0,3 und 0,6 trat beim Zusammenmischen der Lösungen Fällung ein.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Germaniumwelle vom pH; $c_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol

a) 1 m $NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin

Pol. Nr.	pH	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]
55	1,00	4750	601
18	1,80	4100	715
25	2,26	1860	764
23	2,50	600	815

b) 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin

28	1,46	4460	641
26	1,80	4290	708
53	1,83	4380	716
27	2,30	3200	756
45	2,62	1920	849
53	2,71	1770	820
48	2,78	1875	850
46	2,90	1340	871
48	3,15	820	878
55	3,18	495	878
45	3,52	200	920

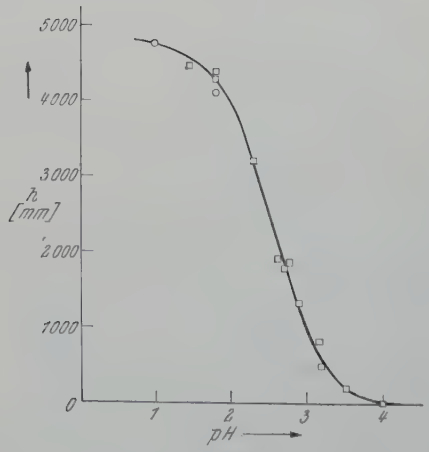


Abb. 4

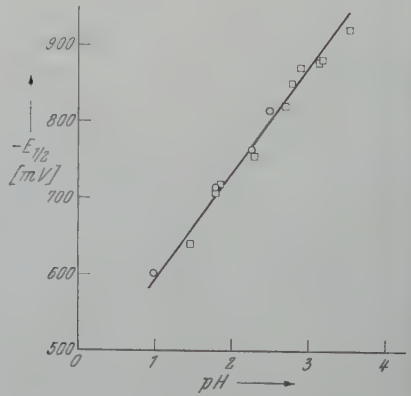


Abb. 5

Abb. 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe vom pH; $c_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol; $c_{Brenzcatechin} = 0{,}9$ m
○ 1 m $NaClO_4$
□ 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$

Abb. 5. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom pH; $c_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol; $c_{Brenzcatechin} = 0{,}9$ m
○ 1 m $NaClO_4$
□ 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$

Für die Wahl eines geeigneten pH-Wertes bei der analytischen Verwendung dieser Methode sind zwei Gesichtspunkte maßgebend:

a) Die Lösung soll nicht *zu* sauer sein, da die Welle zwar noch immer gut auswertbar, aber durch ein kleines Maximum gestört ist.

b) Der gewählte pH-Wert soll nicht im abfallenden Bereich der Kurve liegen (wie z. B. der zunächst eingestellte Wert von pH 1,8).

Aus diesen Gründen wurde bei allen folgenden Versuchen mit Hilfe eines Glykokoll-Perchlorsäure-Puffers ein pH-Wert 1,5 eingestellt.

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Ge-Konzentration in Glykokoll-Puffer bei pH 1,5

Tab. 3 und die Abb. 6, 7 und 8 zeigen die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3.
Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Ge-Konzentration in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Pol. Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]	Bemerkungen
34	0,0284	61	622	Präparat 1
34	0,0664	154	622	„ 1
36	0,142	360	626	„ 1
31	0,284	700	631	„ 1
31	0,664	1600	655	„ 1
32	1,42	3450	672	„ 1
32	2,84	6800	694	„ 1
33	3,79	9100	694	„ 1
33	4,74	11400	705	„ 1
40	0,949	2240	648	0,5 mMol Kiesel-
41	0,949	2350	648	säure
43	1,94	4390	663	Präparat 2

Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe (Abb. 6 und 7) verläuft im untersuchten Bereich *streng linear*. Noch $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen lassen sich ohne Schwierigkeiten bestimmen. Bei den höchsten untersuchten Konzentrationen tritt — ebenso wie in stark saurer Lösung — ein kleines Maximum auf, das die Auswertung der Stufenhöhe aber in keiner Weise erschwert und vermutlich unterdrückt werden kann, so daß die Konzentrationsskala noch nach oben erweitert werden könnte.

Abb. 8 zeigt die Negativverschiebung des Halbwellenpotentials mit steigender Ge-Konzentration.

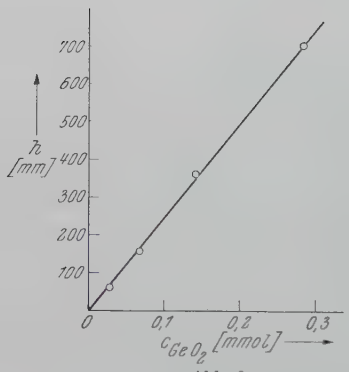


Abb. 6

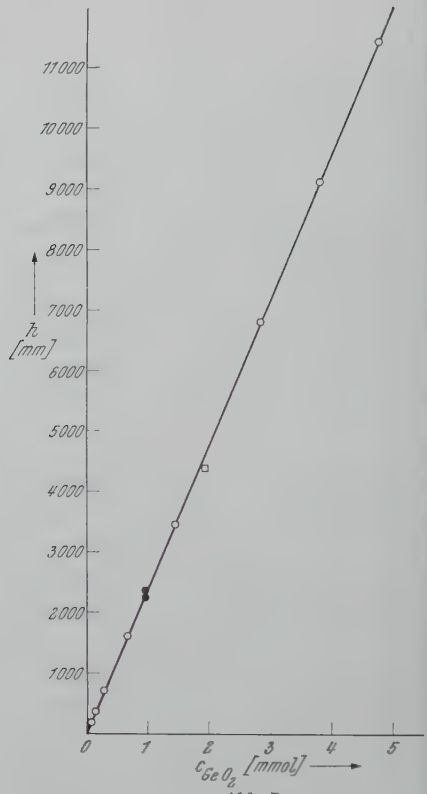


Abb. 7

Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

○ Präparat 1
□ Präparat 2
● in Anwesenheit von 0,5 mMol Kieselsäure

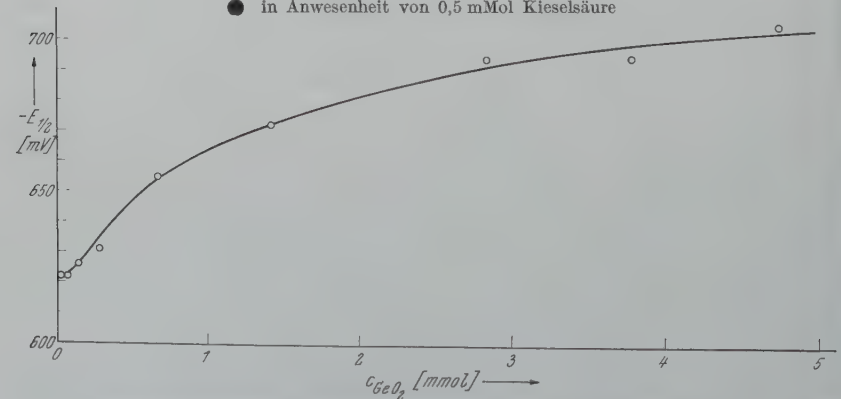


Abb. 8. Halbwellenpotential als Funktion der Ge-Konzentration. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Brenzcatechinkonzentration

Die Brenzcatechinkonzentration war in den bisher untersuchten Lösungen konstant, u. zw. etwa 0,9 m, d. h. selbst bei den höchsten untersuchten Ge-Konzentrationen war Brenzcatechin in mehr als 100fachem Überschuß vorhanden.

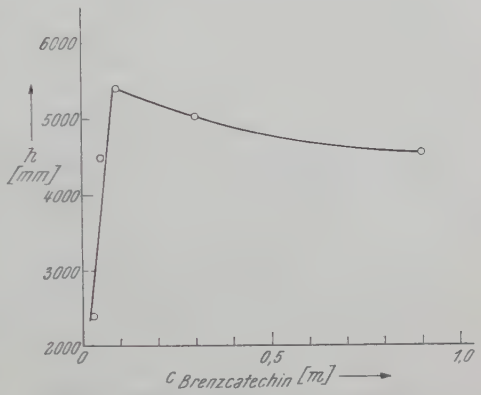


Abb. 9. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Brenzcatechinkonzentration $c_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$ bei pH 1,50

Wie aus Abb. 9 ersichtlich, nimmt die Stufenhöhe zunächst mit der Brenzcatechinkonzentration zu, um bei noch größerem Brenzcatechinüberschuß — ähnlich wie bei höheren Leitsalzkonzentrationen (s. S. 722) — wieder abzunehmen, allerdings nicht so stark, so daß man einen breiten Konzentrationsbereich zur Auswahl hat. Da die Stufenhöhe mit abnehmender Brenzcatechinkonzentration ansteigt, ließe sich die Empfindlichkeit der Methode durch Verwenden kleinerer Brenzcatechinkonzentrationen noch steigern.

Einfluß von Arsen(III) und Kieselsäure auf die Brenzcatechin-germaniumwelle

In den meisten Fällen wird man Ge(IV) im Anschluß an die Abtrennung durch Destillation zu bestimmen haben. Man fängt zweckmäßig in 0,1 m Glykokoll auf, bringt das stark saure Destillat unter Kühlen durch Zugabe carbonatfreier Natronlauge auf etwa pH 1,5, versetzt mit der entsprechenden Menge Brenzcatechin, stellt pH 1,5 ein und füllt mit Perchlorsäurelösung (pH 1,5) auf. Ein aliquoter Teil wird polarographiert und der Gehalt durch Standardzusatz ermittelt.

As(III) in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$ bei pH 1,50 aufgenommen, gibt eine Mehrfachwelle, die zwar sehr viel flacher verläuft, aber doch bei etwa dem gleichen Potential anzusteigen beginnt wie die Germaniumwelle. Bei Anwesenheit von As(III) empfiehlt es sich, dieses vor der Destillation zu As(V) zu oxydieren.

Kieselsäure (vgl. Zit. 10) ist dagegen ohne Einfluß auf die Höhe der Germaniumwelle. Die in Abb. 7 mit • eingezeichneten Punkte wurden in Anwesenheit von 0,5 mMol Kieselsäure aufgenommen.

Der Einfluß anderer Verunreinigungen wurde noch nicht untersucht.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für die Möglichkeit, dieses Arbeitsgebiet bearbeiten zu dürfen, sowie für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Frl. *S. Ehart* bin ich für die sorgfältige Aufnahme der Polarogramme sehr verpflichtet.

Dem Notring der wissenschaftlichen Verbände Österreichs danke ich für die Gewährung einer Subvention, die die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Eine neue Acetylierungsmethode für Zucker

Von

V. Prey und A. Aszalos

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Die Acetylierung von Zuckern in wäßriger Lösung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Alkali wurde studiert.

Es zeigte sich, daß aus Hexosen Tetraacetate, aus Hexiten Pentaacetate und aus Saccharose ein Hexaacetat entsteht.

Glucose gibt ein Tetraacetat, das näher untersucht wurde und das mit der aus der Literatur bekannten 1,3,4,6-Tetraacetylglucose identisch sein dürfte.

Die Methode gibt die Möglichkeit, in einfacher Weise zu Zuckerderivaten zu kommen, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich sind.

Für die Durchführung verschiedener präparativer Methoden mit Zuckern ist es oft notwendig, diese in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zur Umsetzung zu bringen.

Dafür stehen, wie in neuerer Zeit bekannt wurde, eine Reihe von Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Pyridin, Methylpyrrolidon usw. zur Verfügung.

Manche Reaktionen kann man aber in diesen Medien nicht durchführen. Nun kann man auch durch Acetylieren, Methylieren, Acetonieren eine Löslichkeit der Zucker in organischen Lösungsmitteln herbeiführen. Diese Methoden sind aber meist zeitraubend und kostspielig.

Wir stellten uns daher die Aufgabe eine Methode zu suchen, um Zucker möglichst einfach und billig in eine Form zu bringen, die gut in organischen Solventien löslich ist, so daß sie so weiteren Umsetzungen zugeführt werden können.

Im Zuge unserer Arbeiten versuchten wir verschiedene Acetylierungsmethoden an Kohlehydraten. Unter diesen haben wir auch die Methode von *G. G. Caldwell* und *O. B. Wurzburg*[1] (Acylierung von Stärke) und von *I. S. Ioffe*[2] (Acetylierung von aromatischen Aminen mit Essigsäureanhydrid in wäßriger Lösung) mit Glucose versucht.

Diese Methoden verwenden neben Essigsäureanhydrid (Ac_2O) in wäßriger Lösung noch Katalysatoren zur Regelung der Reaktion.

Die Reaktion wird so durchgeführt, daß zur wäßrigen Lösung oder Suspension des Substrates Ac_2O zugegeben wird, wobei das pH durch ständige Zugabe von Alkalien [NaOH oder $Ca(OH)_2$] schwach alkalisch gehalten ist.

Bei der Acetylierung von Zuckern muß besonders darauf geachtet werden, daß kein Abbau und keine sterische Umlagerung eintritt.

Zur Durchführung der Reaktion lösten wir den Zucker in Wasser und kontrollierten das pH ständig mit einem pH-Meter. Aus einer Bürette wurde nach Bedarf NaOH und aus einem Tropftrichter Ac_2O so zugegeben, daß das pH in gewissen Grenzen gehalten wurde.

Bei Fortschreiten der Reaktion fiel aus der Lösung ein weißes Pulver aus. Dieses wurde von uns abfiltriert und einigemale aus Wasser umkristallisiert.

Um sicher zu sein, daß wir immer dasselbe Produkt erhielten, wurde die Reaktion unter den verschiedensten Bedingungen mit Glucose durchgeführt. Wir variierten das pH, die Konzentration des Zuckers und den Überschuß des verwendeten Essigsäureanhydrids.

Ausgehend von Glucose erhielten wir in allen Fällen in einer Ausbeute von 60—65% ein Produkt vom Schmelzpunkt 97—99° und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +63°$. Es ist entsprechend einer Acetylgruppenbestimmung[3] als Tetraacetylglucose anzusprechen.

Wir konnten bei unseren Versuchen beobachten, daß die Ausbeute und die Fällungsform des Tetraacetates sehr von den Reaktionsbedingungen abhängig sind. Wir variierten daher die Konzentration der Glucoselösung, das pH von 6—12 und die Menge von Ac_2O, die wir berechnet für Tetraacetat, Penta- und Hexaacetat zum Einsatz brachten. In allen Fällen erhielten wir nur Tetraacetat, also (TAG). In der Übersichtstabelle über die Versuche finden wir in Spalte 2 die Konzentration der Glucoselösung, in Spalte 3 die angewandte Menge Ac_2O. Es entsprechen 2,25 g Ac_2O der Menge, die zur Bildung von Tetraacetat aus 1 g Glucose notwendig ist. Dementsprechend sind für das Pentaacetat 2,83 g und für die Acylierung von 6 OH-Gruppen 3,4 g Ac_2O notwendig. Spalte 5 zeigt die theoret. Ausbeute, berechnet aus dem Verbrauch von NaOH,

[1] *G. G. Caldwell* und *O. B. Wurzburg*, U. S. Pat. **2**, 668 156 (1954).
[2] *I. S. Ioffe*, J. Gen. Chem. (USSR) **14**, 812 (1944).
[3] *Gattermann-Wieland*: Praxis des organ. Chemikers, Berlin 1956.

Spalte 6 die tatsächlich erhaltene Ausbeute an (TAG) aus den Gewichten der Spalte 8 (Kristallisat + Chloroformextrakt).

Diskussion der Versuchsergebnisse der Übersichtstabelle:

Wie wir beobachteten, ist die theoret. Ausbeute (Vers. Nr. 2, 3) bei nicht zu hoher Verdünnung und pH 7—10 80%, dies entspricht der Bildung von Tetraacetat aus der zur Darstellung von Pentaacetat vorgesehenen Menge Ac_2O.

Bei Verwendung noch höherer Überschüsse von Ac_2O (ber. für 6 OH-Gruppen) ist die Ausbeute nur ca. 60%, wieder entsprechend der Bildung von Tetraacetat. Dies würde bedeuten, daß unter den gewählten Acetylierungsbedingungen nur 4 Hydroxylgruppen acetylierbar sind.

Während der Reaktion fällt der größte Teil der (TAG) aus und nur ein Teil, welcher durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann, bleibt in Lösung.

Unter pH 7 (Vers. Nr. 1) ist die theoretische Ausbeute viel kleiner, ebenso in starker Verdünnung (Vers. Nr. 8).

Über pH 10 ist die Ausbeute sehr schlecht (Vers. Nr. 4, 12). Die theoret. Ausbeute wäre 50%, während die tatsächliche nur 10% ist. Die Glucoselösung färbt sich braun und zersetzt sich.

Daß unter pH 7 die Ausbeute schlecht ist, könnte damit erklärt werden, daß ohne Alkali eine Komplexbildung zwischen Ac_2O und Katalysator nicht eintritt und daher die Acetylierung nur langsam vor sich geht.

Über pH 10 treten dann schon Nebenreaktionen durch Zuckerabbau ein, die die Ausbeute beeinflussen.

Abb. 1 zeigt, daß mit zunehmendem pH bis 10 auch die Ausbeuten ansteigen.

Abb. 2 macht die Zusammenhänge zwischen Glucosekonzentration und Ausbeute ersichtlich. Wir haben schon erwähnt, daß bei zu hoher Konzentration der Glucose die (TAG) nur amorph ausfällt, so daß die Filtration schlecht ist. Man arbeitet daher am besten in einer Lösung von 1 g Glucose in 40 ccm Wasser.

Abb. 3 zeigt den Einfluß der Menge des verwendeten Ac_2O auf die Ausbeute bei einem pH 8—10.

Zur Identifizierung unseres Acetylierungsproduktes aus Glucose führten wir noch eine Reihe Untersuchungen durch.

Bei weiterer Behandlung der (TAG) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erhielten wir reine Pentaacetyl-α-D-glucose Schmp. 111°, $[\alpha]_D^{20} = +101°$ in $CHCl_3$. (Lit. Schmp. 110—111°, $[\alpha]_D^{?} = 101{,}6°$).

Wir führten unser Produkt (TAG) auch in die entsprechende Tosylverbindung über, welche einen Schmp. von 111—113° und eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +113°$ in $CHCl_3$ zeigte.

Unsere TAG gab keine Reaktion mit Phenylhydrazin, ist also verschieden von der 2,3,4,6-Tetraacetyl-α-D-glucose, wie sie von *A. Georg*[4] beschrieben wurde, obwohl sie denselben Schmelzpunkt zeigt.

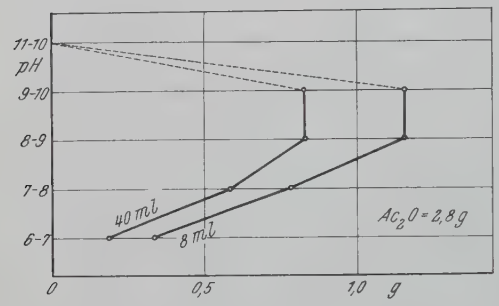


Abb. 1

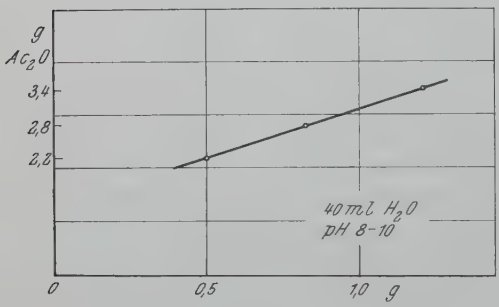


Abb. 2

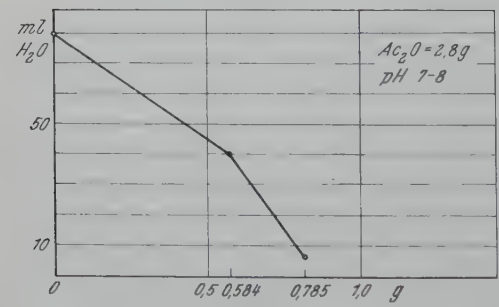


Abb. 3

Wir versuchten noch, ob unsere (TAG) Acylwanderung zeigt. Wir behandelten nach *Helferich* und *Klein*[5] mit n/1000 NaOH während einer Stunde in der Hitze und konnten feststellen, daß die Drehung gegenüber einer mit Wasser unter denselben Bedingungen behandelten (TAG) nicht verändert war. Wir können daher annehmen, daß keine Acylwanderung eingetreten war und unsere Verbindung nicht mit der 1,2,3,4-Tetraacetyl-α-D-glucose identisch sein kann.

Wir methylierten unsere (TAG) mit Methyljodid und Silberoxyd (Katalysator)[6] und erhielten nach einmaligem Methylieren und Umkristallisieren ein Methylierungsprodukt Schmp. 96—98°, $[\alpha]_D^{20} = 50°$.

Eine Methoxylgruppenbestimmung[3] ergab nur 26% des theoretisch erwarteten Wertes für eine Tetraacetylmethyl-glucose. Dies weist auf eine schwer methylierbare freie Hydroxylgruppe hin.

Aus den von uns durchgeführten Untersuchungen zur Aufklärung des Standortes der freien Hydroxylgruppe können noch keine endgültigen Aussagen gemacht werden.

[4] *A. Georg*, Helv. Chim. Acta **15**, 924 (1932).
[5] *B. Helferich* und *W. Klein*, Ann. Chem. **455**, 178 (1927).
[6] *P. Brigl* und *R. Schinle*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **62**, 1716 (1929).

Wir versuchten dann, auch andere Zucker nach derselben Methode zu acetylieren. Unter den Bedingungen, die wir für Glucose angegeben haben, erhielten wir aus Mannose ein Tetraacetat. Leider konnten wir dieses Produkt nur in amorpher Form durch Ausschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit $CHCl_3$ in 60proz. Ausbeute gewinnen.

Galactose gibt nur eine sehr geringe Ausbeute an Tetraacetat (ca. 25% d. Th.), das durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ ebenfalls nur amorph gewonnen werden kann.

Wir möchten diese geringe Ausbeute bei Galactose gegenüber Glucose und Mannose auf die verschiedene sterische Lage der Hydroxylgruppen in den drei Zuckern zurückführen.

Nach *C. T. Greenwood* und *H. Rossotti*[7] ist die kristallisierte Glucose (wahrscheinlich auch in Lösung) in der unten im Bild (Abb. 4) angegebenen sterischen Konfiguration vorhanden. Diese Konfiguration hat die größte Wahrscheinlichkeit von 8 verschiedenen Möglichkeiten. Wenn wir vom C—6 absehen, liegt die Hydroxylgruppe am C—3 an der äußersten Position und ist aus dem Molekül herausragend sehr leicht reaktionsfähig. Die Hydroxylgruppe am C—4, die für Glucose und Mannose dieselbe sterische Lage hat, ragt ebenfalls aus dem Molekül heraus und ist dadurch leicht acetylierbar. Im Gegensatz dazu steht die Hydroxylgruppe am C—4 der Galactose und kann durch die Hydroxylgruppe am C—6 stark behindert werden; daher ist sie schwer acetylierbar, was die schlechte Ausbeute an Tetraacetat im Falle der Galactose erklären würde.

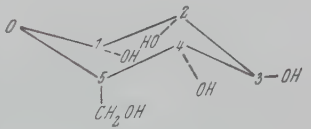


Abb. 4

Wenn wir die sterische Formel in obigem Bild betrachten, so gilt eine sterische Behinderung für die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 2 der Glucose, ebenso wie für die Hydroxylgruppe am C—4 der Galactose. Nach diesen Überlegungen und unter der wohl selbstverständlichen Annahme, daß die glykosidische OH-Gruppe am C—1 zuerst acetyliert wird, muß die Hydroxylgruppe am C—2 nur schwer acetylierbar sein.

Es ist interessant, daß ein Methylglucosid, das ebenso gut in Wasser löslich ist wie Glucose, unter den von uns gewählten Bedingungen kein Tetraacetat gibt; dies deutet ebenfalls darauf hin, daß eine Hydroxylgruppe (durch sterische Hinderung) auf diese Weise nicht acetyliert werden kann.

Wir vermuten daher, daß es sich bei unserer (TAG) um die 1,3,4,6-Tetraacetyl-α-D-glucose (Lit. Schmp. 97°) handeln könnte[8].

---

[7] *C. T. Greenwood* und *H. Rossotti*, J. Polym. Sci. **27**, 481 (1958).
[8] Canad. J. Chem. **33**, 134 (1955).

Nach der oben beschriebenen Acetylierungsmethode können auch Sorbit und Mannit acetyliert werden und geben beide ein Pentaacetat. Sorbit-pentaacetat: Schmp. 98—99°, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}2°$ (in $CHCl_3$) wurde in 65proz. Ausbeute erhalten. Penta-acetylmannit erhielten wir in 60proz. Ausbeute, Schmp. 124—125°, $[\alpha]_D^{20} = +24°$ in $CHCl_3$.

Wir acetylierten auch Saccharose in wäßriger Lösung und erhielten ein amorphes Produkt, $[\alpha]_D^{20} = +50°$ (in 95proz. Alkohol). Eine Acetylgruppenbestimmung zeigt das Vorliegen von Saccharose-hexaacetat.

Experimenteller Teil

1 g Glucose werden in 40 ml Wasser gelöst und die Lösung mittels eines magnetischen Rührers gerührt. In diese Lösung tauchen die Elektroden eines Beckman-pH-Meters. Dazu läßt man gleichzeitig etwa 6proz. NaOH und Ac_2O so zufließen, daß das pH zwischen 8 und 10 gehalten wird. Zu Beginn läßt man nur langsam zutropfen, bis man das pH gut zwischen 8 und 10 eingestellt hat. Später kann man rascher arbeiten; nachdem zwei Drittel des Ac_2O zugefügt sind, fallen weiße Kristalle. Nach vollständiger Zugabe des Anhydrids soll das pH zwischen 6.8—7,4 erhalten bleiben. Man läßt 6 Stdn. bei Raumtemp. stehen, während dieser Zeit fällt neue (TAG). Es wird abfiltriert und über Nacht bei 65° getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man 60—70% Ausb. an (TAG). Schmp. 98°, $[\alpha]_D^{18} = +63°$ (absol. $CHCl_3$).

Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit $CHCl_3$ kann man zusätzlich (TAG) gewinnen.

Übersichtstabelle über die durchgeführten Versuche

1 Vers. Nr.	2 ml H_2O pro 1 g Glucose	3 g Ac_2O	4 pH	5 % d. Th. bez. auf NaOH	6 Ausb. %	7 g (TAG) kristall.	8 g (TAG) gesamt
1	40	2,83	6—7	66	38	0,184	0,710
2	40	2,83	7—8	80	52	0,584	1,172
3	40	2,83	8—10	82	67	0,825	1,250
4	40	2,83	10—11,6	48	10	0,000	0,180
5	40	3,40	8—10	58	85	1,203	1,580
6	40	2,25	8—10	75	49	0,501	0,920
7	8	2,83	7—8	81	67	0,785	1,250
8	80	2,83	7—8	68	30	0,000	0,57
9	8	2,83	6—7	74		0,333	
10	8	2,83	7—8	83		0,713	
11	8	2,83	8—10	83		1,148	
12	8	2,83	10—11,6	55		0,000	

Pentaacetyl-α-D-Glucose

5 g (TAG) wurden in 50 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, 2 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben und die Mischung 1½ Stdn. am Wasserbad erhitzt, wobei sich die (TAG) löste. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ccm Eis-

wasser gegossen und 30 Min. gerührt. Das ausgefallene Pentaacetat wurde abfiltriert, einmal aus Alkohol und einmal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 111°, $[\alpha]_D^{20} = +101°$ (in $CHCl_3$); Ausb. fast quantitativ (Lit. Schmp. 110—119, $[\alpha]_D^{20} = 101{,}6°$).

Acylwanderung

0,1 g (TAG) in 20 ccm n/1000 NaOH wurden am Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Die Lösung wurde innerhalb 40 Min. auf 30° abgekühlt und die Drehung gemessen; $[\alpha]_D^{20} = +70°$. Derselbe Versuch wurde mit (TAG) in destilliertem Wasser (pH 7) wie oben durchgeführt und ergab dieselbe Enddrehung.

Tetraacetyl-tosyl-α-D-glucose

2 g (TAG) wurden in 15 ccm absol. Pyridin gelöst, 2,2 g p-Toluolsulfochlorid zugefügt und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Dann wurde in 60 ccm Eiswasser gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert und 2mal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 111—113°, $[\alpha]_D^{20} = +113°$ (in $CHCl_3$).

Tetraacetyl-methylglucose:

1 g (TAG) wurde in 15 ccm CH_3J gelöst, 1 g Ag_2O und 0,5 g Na_2SO_4 zugefügt und 7 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Dann wurde vom Rückstand filtriert, das überschüssige CH_3J im Vak. abdestilliert und der zurückbleibende Sirup in 200 ccm kochendem Wasser aufgenommen. Nach Behandlung mit Aktivkohle kristallisierte ein Produkt, das 2mal aus Wasser umkristallisiert, einen Schmp. von 96—98°, $[\alpha]_D^{20} = +50°$ (in $CHCl_3$) zeigte.

$C_{15}H_{22}O_{10}$. Ber. CH_3O 8,8. Gef. CH_3O 2,3.

Tetraacetyl-mannose

Tetraacetylmannose wurde in derselben Weise wie (TAG), aber in 10proz. Lösung hergestellt.

Pentaacetyl-sorbit und -mannit

Diese Produkte wurden in derselben Weise dargestellt wie (TAG). Bei Mannit wurde eine 10proz. und bei Sorbit eine 4proz. Lösung verwendet.

Hexaacetyl-saccharose

10 g Saccharose wurden in 15 ccm Wasser gelöst und wie (TAG) acetyliert. Das Produkt fiel zuerst kristallisiert, wurde aber später sirupös. Wenn die Reaktion unterhalb 15° durchgeführt wird, kann die Reaktionsflüssigkeit gut vom Sirup dekantiert und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt werden. Der Sirup und der Rückstand vom $CHCl_3$-Extrakt werden gemeinsam in Methanol gelöst, mit Na_2SO_4 getrocknet und nachher im Vak. bei 50° eingedampft. Das erhaltene Acetylierungsprodukt ist amorph und zeigt $[\alpha]_D^{20} = +50°$ in 95proz. Alkohol. Eine Acetylgruppenbestimmung ergibt das Vorhandensein von 6 Acetylgruppen.

Über einige Hafnium-haltige Phasen: $HfAl_2$, Hf_5Sn_3

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Boller, H. Nowotny und **A. Wittmann**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. Mai 1960)

Röntgenographische Untersuchungen an verschiedenen Hafnium-Legierungen wurden auf Grund von Schmelzproben durchgeführt. Die reinen Komponenten: Hafnium, Aluminium, Zinn und Blei wurden als Zweistoffe vorzugsweise in Verhältnissen angesetzt, welche den homologen Zirkonium-Legierungen entsprechen. Das Schmelzen von Preßlingen auf einer Korundunterlage erfolgte in Quarztiegeln unter Argon im Hochfrequenzofen, wie in einer vorhergehenden Arbeit beschrieben[1]. Ein Angriff auf den Quarztiegel ließ sich nicht beobachten.

Im System: Hafnium-Aluminium bildet sich als stabile Kristallart die zu $ZrAl_2$ isotype *Laves*-Phase (C 14-Struktur) mit den Gitterparametern: $a = 5{,}22$; $c = 8{,}62$ kX · E. und $c/a = 1{,}65_5$. Diese Werte sind, wie in der Regel, kleiner als die Parameter der entsprechenden Zirkonium-Phase. Die Existenz von Hf_5Al_3 als Hochtemperaturmodifikation ist wahrscheinlich. Es dürfte ähnlich wie bei Zr—Al noch eine Reihe weiterer Phasen bestehen.

Im System: Hafnium—Zinn tritt Hf_5Sn_3 mit D 8_8-Struktur auf. Die Gitterkonstanten sind: $a = 8{,}36$; $c = 5{,}67$ kX · E. und $c/a = 0{,}678$.

Ausführliche Angaben erfolgen später.

[1] *A. Wittmann, H. Nowotny* und *H. Boller,* Mh. Chem. **91,** 608 (1960).

Einbau von aromatischen Lösungsmitteln bei der Polymerisation von Vinylacetat

(Kurze Mitteilung)

Von

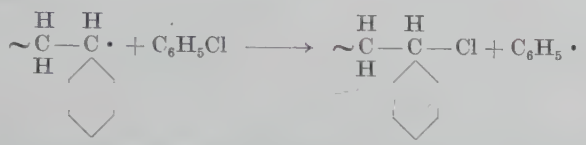
J. W. Breitenbach und **G. Faltlhansl**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

Bei der Polymerisation von Styrol in Lösung von Chlorbenzol wurde vor längerer Zeit festgestellt, daß kein analytisch nachweisbarer Einbau

des Lösungsmittels in das Polymere stattfindet[1], was zu dem Schluß führte, daß keine merkliche Kettenübertragung durch diese Substanz erfolgt. Immerhin ist es hier noch denkbar, daß doch eine Kettenübertragung nach



eintritt und das endständige Chloratom, besonders bei Gegenwart eines Überschusses des Monomeren als Acceptor, als HCl abgespalten wird, wodurch trotz Kettenübertragung ein halogenfreies Polymeres entstehen würde. Darum ist es besonders bemerkenswert, daß auch die Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines großen Überschusses von m-Dichlorbenzol ein praktisch chlorfreies Polymeres liefert[2], da hier auch eine eventuelle Chlorwasserstoffabspaltung keineswegs zur Entfernung des gesamten Chlors führen könnte. Nun ist bekanntlich das vom Styrol abgeleitete radikalische Kettenende verhältnismäßig wenig reaktionsfähig und es schien uns daher lohnend zu versuchen, ob mit anderen, in dieser Hinsicht günstigeren Monomeren vielleicht doch eine Reaktion zwischen wachsender Kette und Lösungsmittel sich chemisch nachweisen läßt.

Als erste Substanz haben wir für diesen Zweck Vinylacetat verwendet. Es wurden Versuche bei 60° C mit einem Molverhältnis von Lösungsmittel zu Monomerem 10:1, mit Azoisobutyronitril als Starter, ausgeführt und dabei die folgenden Polymeren erhalten:

mit Chlorbenzol:	(1)	$[\eta] = 14{,}6\ \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$;	Chlorgehalt 0,53%
	(2)	$15{,}9\ \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,43%
	(3)	$26{,}1\ \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,38%
m-Dichlorbenzol:	(4)	$10{,}7\ \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	1,30%
	(5)	$24{,}3\ \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,84%

Die $[\eta]$-Werte wurden in Butanonlösung gemessen, die Chlorgehalte mikroanalytisch bestimmt. Es tritt tatsächlich, im Gegensatz zum Styrol, eine analytisch nachweisbare Reaktion zwischen wachsender Kette und den aromatischen Verbindungen ein.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Brombenzol als Lösungsmittel. Nach der Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades zu urteilen, hat es einen noch stärkeren Einfluß auf die Polymerisation als die Chlorverbindungen, die Polymerisate besitzen aber nur einen verschwindend kleinen Bromgehalt. Mit einem Molverhältnis Brombenzol zu Vinylacetat von 0,37 wurde z. B. ein Polymeres mit $[\eta] = 29$

[1] *J. W. Breitenbach*, Naturwiss. **29**, 708 (1941).
[2] *J. W. Breitenbach* und *A. Schindler*, Mh. Chem. **88**, 810 (1957).

und einem Bromgehalt von 0,05% erhalten. Möglicherweise ist hier der oben beschriebene Übertragungsmechanismus mit anschließender Bromwasserstoffabspaltung vorhanden. Im Falle des Chlorbenzols und m-Dichlorbenzols muß nach unseren vorläufigen kinetischen Ergebnissen auch eine Addition der wachsenden Kette an den aromatischen Kern, wie sie von *Stockmayer* und *Peebles*[3] schon für Benzol angenommen wurde, neben der Kettenübertragung in Betracht gezogen werden.

Weitere kinetische Versuche werden durchgeführt. Herrn *J. Zak*, Leiter des Mikroanalytischen Laboratoriums am hiesigen Institut, sind wir für die Durchführung der mikroanalytischen Halogenbestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

[3] *W. H. Stockmayer* und *L. H. Peebles*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2279 (1953).

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Kohler

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 17. Juni 1960)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen aus den zugehörigen binären berechnet werden können, ohne analytische Funktionen (wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar* o. ä.) zu benützen. Als Beispiel wird das System Methyläthylketon—n-Heptan—Toluol berechnet, an dem auch die bisher üblichen analytischen Methoden getestet wurden[1], und es wird praktisch vollständige Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen ternären Daten erzielt.

Die bisher gebräuchlichen Methoden[2, 3] zur Berechnung thermodynamischer Daten ternärer Systeme aus binären benützten analytische Ausdrücke wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar*, *Redlich* und *Kister*. Nachdem schon in binären Systemen systematische Abweichungen

[1] *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag 1952; s. bes. Tab. 14, S. 189.

[2] *C. Black*, Ind. Engng. Chem. **51**, 211 (1959).

[3] *S. R. M. Ellis* und *J. R. Bourne*, Internat. Sympos. Distillation, Brighton, England, 4.—6. Mai 1960.

der experimentellen Resultate von diesen Gleichungen beobachtet wurden[4, 5], wenn man sich auf zwei oder drei empirische Konstanten beschränkte, erschien es angezeigt, die Berechnung ternärer Systeme allgemein, d. h. ohne Vorgabe analytischer Ausdrücke, durchzuführen.

Dazu wird die zusätzliche freie Enthalpie der ternären Mischung folgendermaßen angesetzt:

$$\Delta G_z = \psi_{12}\,\gamma_1\,\gamma_2 + \psi_{23}\,\gamma_2\,\gamma_3 + \psi_{31}\,\gamma_3\,\gamma_1. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet γ_i den Molenbruch der Komponente i im ternären System, und die ψ_{ij} werden als Funktionen des Konzentrationsverhältnisses γ_i/γ_j angesehen; ihr Wert ist also durch das Verhältnis der Molenbrüche im zugehörigen binären System x_i/x_j gegeben. Dies ist die einzige Voraussetzung der beschriebenen Methode: Die Details der Wechselwirkung zwischen den Komponenten i und j sollen durch Zugabe der dritten Komponente nicht beeinflußt werden.

Damit kann Gl. (1) umgeschrieben werden:

$$\Delta G_z = (\Delta G_z)_{12}(1-\gamma_3)^2 + (\Delta G_z)_{23}(1-\gamma_1)^2 + (\Delta G_z)_{31}(1-\gamma_2)^2. \qquad (2)$$

Hier bedeuten die $(\Delta G_z)_{ij}$ die Werte der freien zusätzlichen Enthalpien der binären Systeme für dasselbe Konzentrationsverhältnis.

Die partiellen molaren Größen ergeben sich daraus in der geläufigen Weise:

$$RT \ln f_1 = RT\,(\ln f_1)_{12}\,(1-\gamma_3) + RT\,(\ln f_1)_{31}\,(1-\gamma_2) + \\ + \gamma_3\,(1-\gamma_3)\,(\Delta G_z)_{12} + \gamma_2\,(1-\gamma_2)\,(\Delta G_z)_{31} - (1-\gamma_1)^2\,(\Delta G_z)_{23}. \qquad (3)$$

Die entsprechenden Funktionen für die anderen Komponenten ergeben sich durch zyklische Vertauschung der Indizes.

Es ist recht instruktiv, die Grenzwerte des Aktivitätskoeffizienten für unendliche Verdünnung, d. h. die Werte von $RT \ln f_1$ entlang der Dreieckseite 2—3 zu betrachten:

$$(RT \ln f_1)_{\gamma_1 \to 0} = x_2\,RT\,(\ln f_1^{\circ})_{12} + x_3\,RT\,(\ln f_1^{\circ})_{31} - (\Delta G_z)_{23}. \qquad (4)$$

Je nach dem Vorzeichen von $(\Delta G_z)_{23}$ sind also die Werte von $RT \ln f_1$ an der Mitte der Dreieckseite 2—3 kleiner oder größer als der linearen Interpolation entspricht. Ist die Wechselwirkung im System 23 besonders stark (positiv oder negativ), so ist für $RT \ln f_1$ an der Mitte der Dreieckseite 2—3 sogar ein anderes Vorzeichen zu erwarten wie im übrigen Konzentrationsbereich.

---

[4] *L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 551 (1950); *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **81**, 562 (1950); *L. Ebert, H. Tschamler* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 63 (1951).

[5] *F. Kohler*, J. Chem. Phys. **23**, 1398 (1955) benötigte zur Wiedergabe von Löslichkeitskurven beschränkt mischbarer Systeme mindestens Glieder bis zur sechsten Potenz in x_1 für die Funktion $\Delta G_z/(x_1 x_2)$.

Tabelle 1. Vergleich von berechneten und experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten im ternären System Methyläthylketon(1)—n-Heptan(2)—Toluol(3) (vgl. Anmerkung 1)

γ_1	γ_2	γ_3	f_1 M (1)	f_1 M (3)	f_1 Gl. (3)	f_1 exp.	f_2 M (1)	f_2 M (3)	f_2 Gl. (3)	f_2 exp.
0,743	0,225	0,032	1,08	1,09	1,08	1,07		1,92	1,92	1,91
0,588	0,346	0,066	1,18	1,20	1,20	1,18	1,53	1,53	1,55	1,54
0,658	0,196	0,146	1,11	1,09	1,11	1,08		1,85	1,82	1,79
0,514	0,379	0,107	1,25	1,26	1,26	1,25	1,40	1,44	1,44	1,45
0,499	0,154	0,347	1,15	1,15	1,15	1,13	1,57	1,69	1,65	1,71
0,482	0,149	0,369	1,15	1,15	1,16	1,14	1,56	1,69	1,63	1,68
0,282	0,477	0,241	1,50	1,51	1,51	1,52	1,15	1,22	1,20	1,12
0,350	0,113	0,537	1,20	1,22	1,21	1,20	1,48	1,59	1,52	1,62
0,241	0,289	0,470	1,40	1,42	1,40	1,42	1,23	1,32	1,27	1,31
0,208	0,506	0,286	1,62	1,65	1,63	1,65	1,10	1,16	1,14	1,16
0,394	0,431	0,175	1,36	1,38	1,37	1,38	1,25	1,31	1,30	1,31
0,183	0,301	0,516	1,48	1,52	1,47	1,50	1,20	1,27	1,23	1,26

M (1) bedeutet eine Berechnung nach einer „3-Index-Gleichung" nach *Margules* mit einer ternären Konstanten, M (3) eine Berechnung nach einer „4-Index-Gleichung" nach *Margules* mit drei ternären Konstanten.

Tab. 1 bringt einen Vergleich der Anwendung von Gl. (3) mit den üblichen analytischen Methoden am Beispiel des Systems Methyläthylketon—n-Heptan—Toluol[1, 6]. Die Übereinstimmung zu den experimentellen Daten ist zweifellos innerhalb deren Fehlergrenze.

Es erscheint möglich, daß die Verwendung ternärer Konstanten bei den üblichen analytischen Ausdrücken nur durch die prinzipiellen Schwächen dieser Ausdrücke erforderlich gemacht wurde. In diesem Zusammenhang wäre ein Test von Gl. (4) mittels gaschromatographischer Methoden sehr wünschenswert.

Herrn Dr. *H. Arnold* danke ich für wertvolle Diskussionen.

[6] *H. H. Steinhauser* und *R. R. White*, Ind. Engng. Chem. **41**, 2912 (1949).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite Seite

Boller, H., H. Nowotny und **A. Wittmann.** Über einige Hafnium-haltige Phasen: $HfAl_2$, Hf_5Sn_3 (Kurze Mitteilung) 736

Breitenbach, J. W. und **G. Faltlhansl.** Einbau von aromatischen Lösungsmitteln bei der Polymerisation von Vinylacetat (Kurze Mitteilung) . . . 736

Gölles, F. Das Verhalten der drei Chloressigsäuren in Lösung 669

Grass, F. und **K. Wiltschke.** IR-Untersuchung von Konformationsisomeren des Hexahydrophenthiazins durch Messung der dichroitischen Verhältnisse an Kristallfilmen 602

Kohler, F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen (Kurze Mitteilung) 738

Konopik, Nelly. Die polarographische Bestimmung von Germanium als Brenzcatechingermaniumsäure 717

Sipos, G., A. Furka und **T. Széll.** Kinetische Untersuchung der basenkatalysierten Chalkonbildung 643

Torkar, K. (unter Mitarbeit von **H. Worel** und **H. Krischner**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 3. Mitt.: Darstellung von Reinst-Böhmit und -Bayerit im Autoklaven 653

Torkar, K. (unter Mitarbeit von **H. Krischner**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 4. Mitt.: Beschreibung zweier neuer Aluminiumhydroxydformen, die bei hydrothermaler Zersetzung von metallischem Aluminium gefunden wurden 658

Wittmann, A., H. Nowotny und **H. Boller.** Ein Beitrag zum Dreistoff Titan-Molybdän-Bor 608

Organische Chemie und Biochemie

Dallacker, F., F. Kornfeld und **Maria Lipp.** Über die Darstellung von Polyenen, 2. Mitt.: Kondensation von Carbonylverbindungen mit Geranyl-bromid nach Wittig 688

Hromatka, O., H. Jirku und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 17. Mitt.: Über Strukturfragen bei der $LiAlH_4$-Reduktion des 4,10-(α-Hydroximino-trimethylen)-phenthiazins 682

Hromatka, O., G. Pröstler und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 16. Mitt.: Darstellung basisch substituierter Phenthiazine durch reduktive Aminierung mittels $LiAlH_4$ 590

Hromatka, O., G. Stehlik und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 15. Mitt.: Neue Derivate des Phenthiazinyl-(3)-äthanolamins und deren Vorstufen 583

Leitinger, F. Über 4-Methyl-D-glucuronsäure, 3. Mitt.: Die Synthese des 4-Methyl-β-D-methyl-glucuronosidmethylesters 620

Lipp, Maria, F. Dallacker und **J. Thoma.** Über die Synthese und die Eigenschaften von 1,2,4,5-Tetrazinen, 2. Mitt. 595

Prey, V. und **A. Aszalos.** Eine neue Acetylierungsmethode für Zucker 729

Protiva, M., M. Rajšner und **J. O. Jilek.** Synthetische Versuche in der Gruppe hypotensiv wirksamer Alkaloide, 13. Mitt.: Synthese von *dl*-10-Methyldeserpidin, *dl*-10-Äthoxydeserpidin und *dl*-10-Methylmercapto-deserpidin 703

Riemschneider, R., B. Böttcher und **S. Georgi.** Benzthiazolderivate, 5. Mitt.: Dequartärisierung und nucleophile Substitution von Benzthiazoliumsalzen 630

Riemschneider, R. und **S. Georgi.** Benzthiazolderivate, 4. Mitt.: Benzthiazoliumsalze 623

Riemschneider, R., S. Georgi und **P. Nowack.** Benzthiazolderivate, 6. Mitt.: 2-Azino-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazole 639

14 Nov 1960R
ED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure:
J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Foss und Karl Myrbäck

Sekretär:
Fil. lic. Gunnar Neumüller, Nybodagatan 5. Stockholm-Solna, Schweden

Anzeigenchef:
Dipl. Ing. Harald Nyberg, Parkgatan 7 A 14, Helsingfors, Finnland

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Foss (Pres.), O. Bastiansen, H. Haraldsen, S. Laland, N. A. Sörensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), E. Adler, H. Erdtman, G. Hägg, E. Larsson, L. G. Sillén, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 8 (1954) 1979 Seiten, Band 9 (1955) 1758 Seiten
Band 10 (1956) 1705 Seiten, Band 11 (1957) 1825 Seiten.

Bezugspreis pro Band $ 16.— zuzüglich Postgebühren.

Die bisher erschienenen Bände (1—11), von denen nur noch geringe Restbestände vorhanden sind, kosten pro Band $ 16.—. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen (Dänemark), erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Mikrochimica Acta

Herausgegeben von

A. A. Benedetti-Pichler, New York, **G. Blix,** Uppsala, **C. Duval,** Paris, **F. Feigl,** Rio de Janeiro, **J. Heyrovský,** Praha, **P. L. Kirk,** Berkeley, **H. Lieb,** Graz, **R. Strebinger,** Wien, **C. L. Wilson,** Belfast, **M. K. Zacherl,** Wien

Mitherausgeber:

E. Abrahamczik, Ludwigshafen/Rhein, **H. K. Alber,** Philadelphia, **R. Belcher,** Birmingham, **N. D. Cheronis,** New York, **E. Hecht,** Wien, **W. Kirsten,** Uppsala, **A. Lacourt,** Bruxelles, **W. C. McCrone,** Chicago, **A. L. Thompson,** Montreal, **Ph. W. West,** Baton Rouge, **M. L. Willard,** State College

Schriftleitung:

M. K. Zacherl, Wien

Jährlich erscheint ein Band zu etwa 1000 Seiten Umfang, bestehend aus 6 Heften, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden

Jahresbezugspreis S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—
Einzelheftpreis S 162.60, DM 27.10, sfr. 27.70, $ 6.45

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria